

UNIVERSIDAD NACIONAL DE EVA PERON

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

Comportamiento de la condensación específica de volúmen  
en soluciones acuosas muy diluídas de electrólitos fuertes

TESIS

para optar al grado de Doctor en Química

EDUARDO ABRAMOFF CARBONELL

LICENCIADO EN QUIMICA

1953

1899  
18/3

Nº-339 (4)

Nº-339 (4)



COMPORTAMIENTO DE LA CONDENSACION ESPECIFICA  
DE VOLUMEN EN SOLUCIONES ACUOSAS MUY DILUIDAS  
DE ELECTROLITOS FUERTES.-

TESIS QUE PRESENTA

EDUARDO ABRAMOFF CARBONELL

PARA OPTAR ALGRADO DE DOCTOR EN QUIMICA.-

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

1953





Trabajo realizado bajo la dirección  
del profesor de Físicoquímica

Dr. Obdulio J. Ferrari

a quien se agradece el interés que puso para  
allanar toda dificultad.-

Asimismo agradecemos al Sr. Germán Mohke,  
bibliotecario del Instituto de Física, su  
inapreciable colaboración.-



## INDICE GENERAL

### Capítulo I

A. Introducción-----	página 1
B. Propósito del trabajo-----	5
C. Principio de medición-----	6
D. Instalación del aparato-----	8
Bibliografía-----	9

### Capítulo II

#### Estudio experimental de la técnica

A. Estudio crítico y elección de la balanza	12
B. Puesta a punto de la balanza-----	26
C. El hilo de suspensión de los flotantes	26
D. Estudio térmico del ambiente-----	42
E. El método de termostatación-----	46
F. Preparación de las soluciones-----	55
G. Procedimiento de medida-----	59
H. Construcción de los flotantes-----	60
Bibliografía-----	63

### Capítulo III

Errores y alcance del método-----	64
Bibliografía-----	69



## Sigue INDICE GENERAL

### Capítulo IV

#### Investigación con seis electrolitos

A. Introducción-----	pág. 70
B. Medidas de prueba-----	71
C. Representación tabular-----	77
D. Representación gráfica-----	77

### Capítulo V

#### Discusión de los resultados

A. Generalidades-----	85
B. Consideración de los resultados de las medidas-----	89
C. Conclusiones-----	95
Bibliografía de los capítulos IV y V -----	98



## CAPÍTULO I

### A.- INTRODUCCIÓN

La teoría de Debye-Hückel (1) trata la influencia de la fuerza iónica o concentración iónica sobre las propiedades de las soluciones diluidas.-

Las divergencias respecto de las leyes de las soluciones ideales están relacionadas con las acciones recíprocas entre los iones. Según Kortán (2) deben atribuirse a muy complejas funciones en la interfase ión-agua. También debe tenerse en cuenta el cambio que se produce en la estructura del agua por la presencia de los iones (3).-

Kohlrausch y Hallwachs (4) han establecido que la densidad de las soluciones de electrolitos fuertes no varía en general en forma lineal con la concentración de la sustancia disuelta:

$$\Phi = \frac{A}{s_0} - \left( \frac{s - s_0}{s_0} \right) \frac{1}{c_v} \quad [1] \quad \text{en expresión normal}$$

donde:  $\Phi$  - volumen equivalente aparente

A - peso equivalente

s - densidad de la solución

$s_0$  - densidad del solvente

$c_v$  - concentración en volumen

y en la expresión molar de los norteamericanos:



$$\phi_V = \frac{M_2}{d} - \left( \frac{d - d_0}{d_0} \right) \frac{1}{\left( \frac{m}{1000} \right) \cdot d} \quad [2]$$

donde:  $\phi_V$  - volumen molar aparente  
 $M_2$  - peso molecular del soluto  
 $d$  - densidad de la solución  
 $d_0$  - densidad del solvente  
 $m$  - molaridad (concentración en moles por 1000 gramos de solvente)

Redlich y Rosenfeld (5) y Mason (6) han dado una regla empírica para el valor del volumen equivalente aparente y molar aparente respectivamente, según las fórmulas:

$$\phi = \phi_0 + K \sqrt{c_V} \quad [3]$$

donde:  $\phi_0$  - volumen equivalente aparente de dilución infinita.

$K$  - constante

$$\phi_V = \phi_V^0 + S_V \sqrt{c} \quad [4]$$

donde:  $\phi_V^0$  - volumen molar aparente a dilución infinita

$S_V$  - constante

que tienen valor a temperatura constante y en las que  $K$  y  $S_V \phi_0$  y  $\phi_V^0$  son constantes independientes de la concentración.

De ellas las densidades, combinando [1] y [3], [2] y [4], resultan:

$$s = s_0 + (A - \phi_0 s_0) \cdot c_V - (K s_0) c_V^{3/2} \quad [5]$$

$$y \quad d = d_0 + \frac{(M_2 - \phi_V^0 \cdot d_0) \cdot c}{1000} - \frac{(S_V \cdot d_0)}{1000} \cdot c^{3/2} \quad [6]$$

según Root (7), -)

en las que los coeficientes  $K$  y  $S_V$  son comunes para todos los electrolitos fuertes del igual tipo de valencia y a la misma



temperatura. El término en  $c_v$  y  $c$  es una propiedad aditiva de los electrolitos.-

Los autores alemanes, combinando [1] y [3] también encuentran:

$$\frac{A}{s_0} - \frac{s - s_0}{s_0 \cdot c_v} = \Phi_0 + K \sqrt{c_v} \quad \text{y de allí}$$

$$\sigma = \frac{s - s_0}{s_0 \cdot c_v} = \frac{A}{s_0} - \Phi_0 - K \sqrt{c_v} \quad [7]$$

que conviene para representar los resultados de medición por trazar de una relación lineal de la magnitud  $\sigma$  con  $c_v^{1/2}$ .

Esta nueva función es la llamada condensación o contracción específica de volumen y su expresión resulta ser una ley límite para altas diluciones. En ella:

$$K = \left(\frac{\pi}{kT}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{L \epsilon^2}{10 \cdot D}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial p} \cdot \left(\frac{\sum v_i z_i^2}{Z}\right)^{3/2} \quad [8]$$

deducida por Senter (8) en un nuevo cálculo del mencionado trabajo de Redlich-Rosenfeld. En dicha fórmula:

$k$  = constante de Planck-Boltzmann:  $1,38 \cdot 10^{-16}$  (erg. grado<sup>-1</sup>).-

$T$  = temperatura de la experiencia: 273+t (°K)

$D$  = constante dieléctrica del solvente (agua en nuestro caso): 73,54 [1-0,00460(t-25°C.)]

$\frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial p}$  = coeficiente de presión de la constante dieléctrica del solvente:  $45 \cdot 10^{-12}$  (dina<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup>).

$L$  = número de Loschmidt:  $6,02 \cdot 10^{23}$

$\epsilon$  = carga eléctrica elemental:  $1,38 \cdot 10^{-18}$  (erg. grado<sup>-1</sup>).-

$v_i$  = número de los iones de la clase  $i$

$z_i$  = número de carga de los iones de la clase  $i$

$Z$  = número máximo de cargas de los iones.-



En dicha expresión de Senter ha quedado eliminado el término con la compresibilidad del solvente que Redlich y Rosenfeld incluyen, lo que significa para nuestras soluciones acuosas un elemento aproximado del 50% en E.-

Con todo esto la expresión de la condensación específica de volumen es:

$$\sigma = \frac{A}{s_0} - \Phi_0 - \left(\frac{\pi}{kT}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{L \epsilon^2}{10 \cdot D}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{D} \cdot \frac{\partial D}{\partial p} \left(\sum \frac{v_i z_i^2}{Z}\right)^{3/2} \sqrt{c_v} \quad [9]$$

Ello indica que todas las curvas  $\sigma - c_v^{1/2}$  para cualquier electrolito de un mismo tipo en un solvente común deben ir juntas, con igual pendiente, por encima de un valor límite de  $c_v$ . Y que ese valor de la pendiente se puede calcular a partir de la estructura elemental del electrolito.-

En los valores de E hay una incertidumbre del 30% debida a una fluctuación del valor experimental de  $\frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial p}$  según se tiene el valor de Falkenberg<sup>(9)</sup> o el de Koryukov<sup>(10)</sup>.-

Pero los resultados experimentales muestran en cambio que E es específica y no comprueba, en general, la ley límite. Es por ello que procesos como los mencionados al comienzo de este apartado sirven como base para comprender el aumento de la condensación específica con las concentraciones decrecientes y con, tal vez, uno de los factores que intervienen en el apartamiento que se observa en la recta trazada en concentraciones menores que 0,01 n.-

Por todo ello es preciso hacer medidas de densidad a altas diluciones, teniendo en cuenta al elegir el método de medición, que un error de 0,001% en la densidad puede provocar una incertidumbre de 1 en  $\Phi$  cuando la concentración es aproximadamente 0,01 n.-



THE UNIVERSITY OF CHICAGO

Se ha propuesto hacer mediciones de densidad de soluciones de electrolitos fuertes para concentraciones desde 0,1 n hasta las más altas diluciones posibles, para observar la dependencia entre la contracción específica,  $\sigma$ , y la concentración en volumen,  $c_v$ , de las soluciones.

(11)  $\sigma$

(20)

(21)

El alcanzar la técnica supone un esfuerzo, de paciencia - especialmente, deseable de ser continuado en un futuro trabajo de revisión. De realizarse deberían usarse flotadores de grandes dimensiones y gran igualdad en volumen y peso, para revelar las mínimas contracciones, teniendo en cuenta los problemas técnicos - que se han planteado y se están resolviendo en este trabajo.-

Se de los datos necesario ampliar el material de que  
se dispone para verificar con él las cuestiones planteadas en  
el apartado anterior.-

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

Hay numerosas métodos con los cuales de  
terminar la densidad de soluciones acuosas diluidas, al menos con  
una precisión de la sexta decimal. Kohlrausch y Hüllrichs<sup>(13)</sup> son  
los primeros en alcanzarla con un método de flotación.-



Washburn y Smith <sup>(14)</sup> alcanzan la misma precisión con un método pycnométrico diferencial.-

La séptima decimal se alcanza por Lamb y Lee <sup>(15)</sup> -una -- unidad de la séptima- con un método de suspensión; Beckmann, --- Geffcken y Kruis <sup>(16)</sup> también lo hacen con un método diferencial de flotación, asegurando dos unidades de la séptima decimal.-

Por fin Prang, modificando el de Kohlrausch y Hallwachs, encontró un método diferencial de empuje, con el que alcanza la octava decimal, asegurando 4 ó 5 unidades de ella. Este método -- es el que estudiamos en el siguiente capítulo y que, finalmente, algo modificado, hemos usado en nuestras mediciones.-

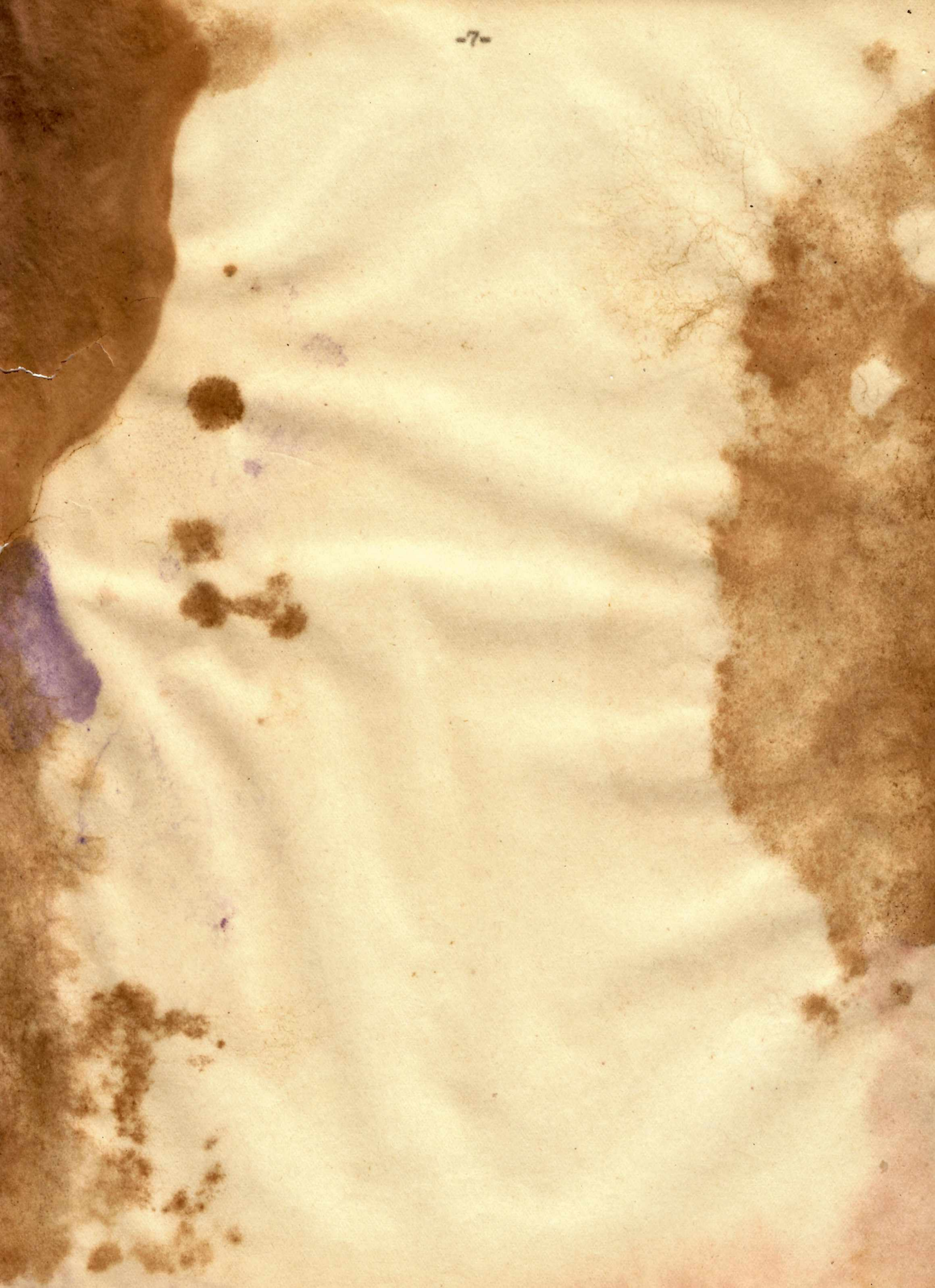
Existen métodos dilatométricos de muy buena precisión como los usados por Kruis <sup>(17)</sup> y Geffcken, Kruis y Solana <sup>(18)</sup> y además métodos pycnométricos usados hasta ahora en la determinación isotópica del agua <sup>(19)</sup>.-

De todos modos, aparte del alcance de la medición, el método diferencial -debido a que emplea un sistema de flotadores - duplicados en termóstato- hace mínimo el efecto de la incertidumbre por el control de la temperatura, lo que es fundamental.-

Se trataba de medir con una balanza de precisión la diferencia de empujes que reciben un par de flotadores de vidrio de pesos y volúmenes casi iguales, por estar en medios líquidos de diferentes densidades: uno en la solución diluida del electrolito, el otro en agua pura. De este modo la fuerza de compensación  $\Delta P$  del empuje diferencial dividida por el volumen  $v_1$  del flotador en la solución, da la diferencia de densidades,  $s-s_0$ , entre la solución y el agua:

Sean  $v_1$  y  $G_1$  el volumen y el peso del flotador 1







$v_2$  y  $G_2$  el volumen y el peso del flotador 2

Ambos cuerpos están primeramente en agua, de densidad  $s_0$ ; restableciendo la posición de equilibrio de la balanza se tiene:

$$(a) \quad G_2 - v_2 s_0 = G_1 - v_1 s_0 + P_1$$

Tengamos ahora el flotador 1 en una solución de densidad  $s$  y el flotante 2 en agua, resulta entonces, en el equilibrio:

$$(b) \quad G_2 - v_2 s_0 = G_1 - v_1 s + P_2$$

La diferencia de densidad entre la solución y el agua a igual temperatura resulta, restando (b) de (a)

$$0 = v_1 (s - s_0) + P_1 - P_2$$

$$\Delta P = P_2 - P_1 = v_1 (s - s_0)$$

$$\frac{\Delta P}{v_1} = s - s_0$$

Ya explicaremos como se determina  $\Delta P$  con la instalación que se describirá, ya que  $v_1$  se determina con gran exactitud con una balanza común, aprovechando el principio de Arquímedes.-

#### D.- INSTALACION DEL APARATO

La figura 1 muestra una representación esquemática del dispositivo: Un baño B mantenido a temperatura constante y en él dos probetas a y b. La probeta a es para alojar el agua destilada y la b para la solución diluida. En cada recipiente cuelga un flotador de vidrio f, de un hilo muy fino; el empuje de los flotadores se compensa llenándolos con mercurio, de modo que el hilo de susp. queda cargado con unos pocos gramos. Los hilos tienen en su extremo superior orejas de platino por las que van sujetos a ganchos de acero, unidos a su vez a un alambre de cobre Pirelli de 0,13 mm. de diámetro. Estos pasan



por el fondo de la balanza hasta la barra de bronce, la cual pende en lugar de los platillos. Los alambres entre el piso de la balanza y la tapa de la probeta están protegidos por tubos de vidrio y contra corrientes de aire.-

Hemos modificado -Escher habla de la necesidad- este dispositivo de suspensión, haciéndolo extremadamente estable y sin resistencia, que se comporta como un sistema oscilante perfecto.

Dentro de las probetas van un par de agitadores g de vidrio pyrex bien curado, lo mismo que el resto del material de vidrio en contacto con las soluciones.-

La balanza va sobre una ménsula de mármol muy grueso, soportada por un par de vigas en v.-

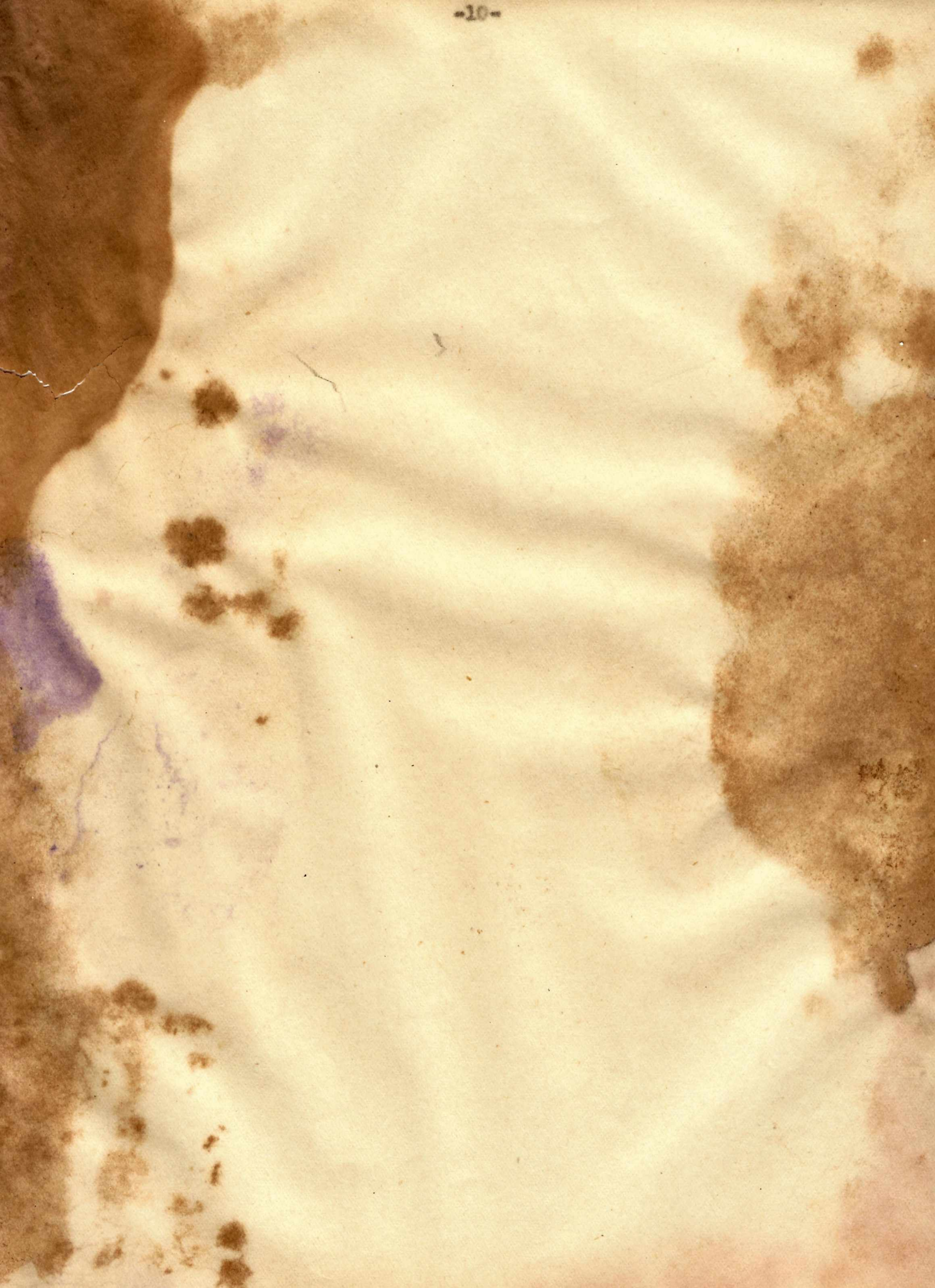
Para las medidas se emplearon dos diferentes pares de flotadores. Para pequeñas concentraciones, en el dominio de 0,08 a 0,0020, para obtener según :

$$V_1 (\text{dens. agua} - \text{dens. soluc.}) = \Delta P$$

empujes apreciables, se usaron los flotadores grandes; para concentraciones mayores (de 0,08 a 0,009) los más pequeños.-

Mayores detalles de la instalación se observarán en las fotografías. Consideración particular será hecha en el capítulo siguiente.-











BIBLIOGRAFIA

- (1) - H. Falkenhagen - Elektrolytes 2nd. Ed.
- (2) - G. Kortüm, - Ztschr. phys. Chem. (B) 30, 317 (1935).-
- (3) - J.D. Bernal y R.H. Fowler - Journ. Chem. phys. 1, 546 (1933) X
- (4) - P. Kohlrausch y W. Hallwachs - Wied. ~~Ann.~~ 50, 118 (1893)-53, 14 (1894) <sup>Ann</sup>
- (5) - O. Redlich y P. Rosenfeld, Ztschr. phys. Chem. (A) 155, 65 (1931)
- (6) - B.O. Hassen, Phil - Mag. (73) 2, 213 (1929)
- (7) - W.E. Root, - J. Am. Chem. Soc. 55, 350 (1933).-
- (8) - F. Gaunter - Ztschr. phys. Chem. (A) 133, 229 (1941).-
- (9) - H. Falkenberg - Ann. Physik, 61 pág. 145 (1920).-
- (10) - S. Gyroponides, - Ztschr. für Phys. 40 pág 507 (1937)
- (11) - Kohlrausch y Hallwachs - op. cit.-
- (12) - A. Hoyerweiller, - Ann. der Physik, 30, 873 (1909) X  
<sub>dwv</sub> y23, 145 (1910)
- (13) - P. Kohlrausch y W. Hallwachs - op. cit.-
- (14) - E. Washburn y E.R. Smith - Ben of Stand. 12, 307 (1934).- X  
<sub>ur.</sub>
- (15) - A.B. Lamb y E.R. Lee - Journ. Am. Chem. Soc. 35, 1406 (1913).  
<sub>Am</sub>
- (16) - Ch. Beckmann, W. Geffcken y A. Krus - Ztschr. Physik Chem. (B) 20, 308 (1933).-
- (17) - A. Krus - Z. physik. Chem. (B) 34, 1 (1936).-
- (18) - W. Geffcken, A. Krus y L. Solana - Z. physik. Chem. (B) 35, -- 317 (1937).-
- (19) - citados en Hamed y Owen, The physical chemistry of electrolytic solutions (Reinhold Publishing Corp. New York, 1950).- Publish.  
<sub>med</sub>

-----

- (20) - W. Frang. Ann. der Physik , 31 pág. 681 (1938)
- (21) - G. Escher. Über die Dichte sehr verdünnter wässriger Lösungen starker Elektrolyte. - Königsberg (1941)



## CAPITULO II

### ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA TECNICA

Esta es, en definitiva, la parte más importante del trabajo, en cuanto sistematiza los esfuerzos realizados para reproducir la técnica usada por Frang, que colmaba todas las exigencias en cuanto a alcance y exactitud en las determinaciones de la contracción de volumen o condensación específica.-

Este capítulo narra por eso la adquisición fundamental - que para nosotros ha representado seguir punto por punto las indicaciones de un investigador avanzado, debiendo -para más- deducirlas en la mayor parte de los puntos, ante la mera enunciación de un resultado.-

#### A.- ESTUDIO CRITICO Y ELECCION DE LA BALANZA

Hemos estudiado dos tipos de balanza disponibles en el Instituto de Física; entre ellos, luego de encontrar razones, hemos decidido la elección de la que resultó más adecuada. Para eso hicimos el estudio detallado de las condiciones de funcionamiento que va a continuación:

1.- Balanza grande. Se trata de una Sartorius con capacidad hasta 3 kilogramos, que usamos en los primeros ensayos.-

Estabilidad: previo a este ensayo se pulieron cuidadosamente los platillos de la balanza, los que habían sido niquelados hacía poco tiempo. Los sistemas de suspensión estaban correctamente -----



colocados y previamente habíansido revisados con lupa y fuerte luz; con un prisma de corcho recién cortado se habían limpiado los planos de ágata y las aristas de las cuchillas.-

El sistema de arresto fué arreglado para que la cruz no cayera y, sobre todo, para no soltarla con diferente impulso en cada determinación independiente. Esto último especialmente debido al resorte.-

Trabajando en las condiciones normales (platillos en aire) no hubo necesidad alguna de agregar tara a uno de los brazos. La balanza era entonces, estable.-

Amortiguamiento: para hacer esta determinación se leyeron puntos de inversión sucesivos al décimo de división, comenzando las lecturas cuando todavía el fiel llegaba a los extremos de la escala, pero luego de 4 ó 5 primeras oscilaciones que no se anotan, teniendo en cuenta con ello el movimiento pendular de los platillos (posteriormente hicimos otro ensayo habiendo sustituido los platillos por barras de bronce de peso equivalente).

Hemos notado que el decrecimiento logarítmico se mantiene muy aproximadamente constante e igual a  $\delta = 0,0110$ . De esto se deduce que el decrecimiento de las oscilaciones se cumple en proporción geométrica lo que en nuestra balanza se debe, evidentemente, al gran tamaño de los platillos, con lo que la resistencia del aire y por tanto la cupla amortiguadora proporcional a la velocidad de la cruz domina al valor de la cupla amortiguadora independiente de la velocidad, debida al frotamiento de las cuchillas (1).-

Del valor de la relación  $\frac{\alpha_{n-1}}{\alpha_n}$  (1,02) deducimos que el decrecimiento es bueno, al menos estando los platillos suspendidos



dos en el aire, lo cual sabe mos es provisorio cuando tenemos el propósito de transformarla en balanza diferencial de empujes, cuyo sistema oscilante estará ligado a un medio de viscosidad mucho mayor, existiendo por lo tanto esa misma relación entre los coeficientes de roce. Este valor es, además, muy constante, lo que nos confirma el comportamiento según una proporción geométrica del decrecimiento.-

En cambio el decrecimiento, definido como

$$\Delta = \alpha_{n-1} - \alpha_n$$

no es constante para todas las determinaciones. En las primeras determinaciones, hasta  $n = 7$ , varía alternadamente, disminuyendo y aumentando de cada una a la siguiente, lo que se atribuye a balanceos de alguna parte anexa a la cruz, por ser la amplitud de la oscilación muy grande, y además a un pequeño gradiente de temperatura entre los brazos por ser muy largos. Para obviar estos inconvenientes, se sustituyó la iluminación común por un tubo de luz fluorescente que, prácticamente, nos permite despreciar el calor que proporciona; además -al mismo efecto- se despreciaron las oscilaciones grandes.-

Luego, desde  $n = 8$  hasta  $n = 20$ , las variaciones del amortiguamiento son prácticamente despreciables: la balanza ha entrado en régimen.-

Desde  $n = 20$  hasta  $n = 29$  nuevamente decrecimientos alternados.-

Se han observado en definitiva dos saltos (que han sido varias veces confirmados) en los decrecimientos. Esto nos dice del mal estado de la cuchilla central.-

Finalmente, de nuestra representación de  $\log. \alpha_n$  en función de  $n$  obtenemos una recta descendente, lo que nos indica según la relación :



$$\log \alpha_n = A_0 - \int .n = \log \alpha_0 - 0,0110.n \quad [1]$$

que el frotamiento de las cuchillas es despreciable, confirmando una deducción anterior nuestra.-

Posición de equilibrio sin carga: El amortiguamiento debido a la resistencia del aire para muy pequeñas oscilaciones es, en el caso general, muy pequeño. En el nuestro -con platillos muy grandes- es muy satisfactorio y, cuando consideramos pequeño número de oscilaciones, admitimos con buena aproximación que sus amplitudes varían en proporción aritmética. Esto nos permite <sup>tomar un</sup> número impar de lecturas y hacer, como siempre, el doble promedio.- Los promedios de ambas series de determinaciones son coincidentes e iguales a 9,94. De todos modos los apartamientos individuales -- son menores con el primer método, que es -definitivamente- el de elección.-

Fidelidad: determinada la posición de equilibrio sin carga y repetida luego, obteniéndose para ella un valor coincidente con el de la anterior prueba, se hicieron los siguientes ensayos, a --- efectos de determinar solamente la influencia que el paralelismo de las cuchillas tiene sobre nuestras futuras determinaciones.-

Con carga aproximadamente igual al máximo que usaremos - en nuestro trabajo, 50 g, colocamos las pesas en diferentes posiciones dentro de los platillos.-

En todas estas determinaciones la posición de equilibrio tiene una variación mínima de 0,05 división lo que significa, - luego de haber sido arreglado el sistema de arresto, una variación de 0,1 mg. teniendo en cuenta la sensibilidad.-

Sensibilidad: La determinación de los "ceros" se ha hecho cada una independientemente de las otras, deteniendo cada vez la balanza. Con ello se puso de manifiesto que el sistema de arresto no



Influye ahora sobre los resultados.-

Se puede observar que la sensibilidad media entre 0 y 100 es, a una temperatura media de 21,8° C.,  $s = 0,486$ , igual a la sensibilidad para 25 gramos de carga. Esto representa un valor bastante bajo, ya que sería necesario ampliar unas 12 veces para que nuestra balanza alcance los centésimos de mg. lo que es limitado por la distancia entre la balanza y la pared en que debe ir la escala.-

En la confección de la curva hemos usado la definición de la sensibilidad

$$s = \frac{\Delta l_0}{2p'}$$

siendo  $\Delta l_0 = |l_0' - l_0|$ , diferencia de lecturas en divisiones, la variación de la posición de equilibrio y  $p'$  la sobrecarga usada, siempre 10 mg sobre un platillo y otro.-

Nuestra expresión de la sensibilidad no permite, por ejemplo, comparar la de esta balanza con otra, puesto que resulta dada en la unidad convencional de  $\left[ \frac{\text{divisiones}}{\text{miligramos}} \right]$ , sin especificar dimensiones de la primera. El resumen de los resultados está dado en la figura 3.-

Período: es 23,33 seg. en la balanza descargada que es un valor muy grande. A pesar de eso constituye la mejor relación  $\frac{T^2}{s}$  para esta balanza, lo que no es tan importante porque luego con la instalación completa- aumentará enormemente el amortiguamiento. Teniendo en cuenta, como es de suponer, que  $\frac{T^2}{s_{100}}$  será aproximadamente triple de ese valor, la balanza sería excesivamente lenta.-

Sensibilidad y período: Trabajamos a temperatura muy aproximadamente constante, con lo que la depresión del centro de gravedad de la cruz respecto a su eje de suspensión no puede ser afectada.







El cuadrado del tiempo de oscilación varía proporcionalmente con la sensibilidad:

	Posic. del tornillo en la parte sup. de la cruz.-	Período(seg)	Temperatura media (° C.)	Sensibilidad ( $\frac{\text{div}}{\text{mg.}}$ )
1	1,0	34,33	21,5	$s_0 = 0,691$
2	2,00	29,33	21,6	0,506
3	4,00	21,9	21,5	0,281
4	6,0	20,19	21,5	0,228

$$(1) \frac{T^2}{s_0} = 1706$$

$$(2) \frac{T^2}{s_0} = 1701$$

$$(3) \frac{T^2}{s_0} = \frac{21,9^2}{0,281} = 1707$$

$$(4) \frac{T^2}{s_0} = 1711$$

Elegimos para el trabajo con esta balanza la posición -- (2) en que el cociente tiene el menor valor.-

La longitud de una división de la escala es 0,87 mm.

2.- Balanza analítica. Hemos observado que las condiciones de funcionamiento de la Sartorius grande no son óptimas y traerían grandes dificultades de adaptación. Habiendo podido al mismo tiempo modificar la tapa del termóstato, de acuerdo con las dimensiones de una balanza analítica normal, decidimos estudiar sus condiciones. Posteriormente hicimos una comparación de ambos ensayos.-

Sabemos de todos modos que la modificación posterior sería muy diferente en un caso que en otro.-

Estabilidad: El fiel oscila bien dentro de la escala. El sistema de arresto funciona bien. Las cuchillas y planos de ágata están

*de las condiciones mecánicas*







en perfectas condiciones. Se han tenido los mismos cuidados que en el caso de la balanza grande, haciendo oscilar la balanza sin carga y con carga máxima y también variando, con la corredera, la posición del centro de gravedad de la cruz. Con todo esto, se puede afirmar que la balanza es estable.-

Amortiguamiento: Del mismo modo que en el caso anterior se hicieron las lecturas apreciando el 0,1 de división y evitando los movimientos pendulares de los platillos. Para evitar el error de paralelaje pegamos sobre el vidrio de la puerta una pequeña ventanilla alineada con la lente y la escala. Calculamos así las amplitudes. Luego los decrecimientos  $\Delta$  de ellas son muy constantemente iguales a 0,4. El decrecimiento logarítmico es también constante  $\delta = 0,0158$ . En ambos casos ligeramente mayores que con la balanza grande.-

El cociente  $\frac{\alpha_{n-1}}{\alpha_n} = 1,011$  es ligeramente menor que en la Sartorius grande. Con ello el decrecimiento evidencia valores aún más convenientes.-

No se observa salto alguno de importancia en la serie de los decrecimientos.-

La representación  $\log \alpha_n$ , como antes, muestra una recta descendente, pero con una pendiente mayor. Es decir: el amortiguamiento no es muy pequeño, pero el comportamiento general es muy regular.- Un resumen de los resultados se encuentra en la figura 2.-

Posición de equilibrio sin carga: Como en el caso anterior, para un pequeño número de oscilaciones (3 ó 5) admitimos que sus amplitudes decrecen en proporción aritmética, lo que nos permite -



-hallando el doble promedio- determinar la posición de equili-  
brio. Los valores sucesivos determinados son más constantes que  
en la balanza mayor, probablemente debido a una menor influencia  
de la temperatura sobre el aparato, tal vez por la menor longi-  
tud de los brazos.-

Luego-aparte- consideramos la constancia del "cero" de  
la balanza en el tiempo.-

Fidelidad: La fidelidad deseada, es decir, que la variación del  
cero por causa del paralelismo de las cuchillas sea menor que la  
cifra que deseamos garantizar ha sido lograda.-

Podemos ahora empeñarnos en lograr una sensibilidad tal  
que asegure -3 ó 4 centésimos de mg, con la certeza de que el --  
sistema mecánico no ha de arruinar con su imperfección la suti-  
leza lograda con nuestro dispositivo óptico.-

Exactitud: luego de algunos ajustes nuestra balanza es extraordi-  
nariamente exacta, lo que queda demostrado por el valor del co-  
eficiente entre la sobrecarga  $p$  que ha sido necesaria para estable-  
cer el equilibrio al permutar las pesas  $P$  en cada platillo.-

$$\frac{p}{P} = \frac{0.3 \text{ mg}}{150 \text{ g.}} = \frac{1}{750000} < 10^{-5} \quad (\text{valor normal})$$

Este orden de magnitud indica una muy pequeña diferencia  
de longitud entre los brazos, lo que tenida en cuenta nos permi-  
tirá obtener el peso exacto.-

Sensibilidad: La determinación de los "ceros" se ha hecho -por  
coincidir sus valores- indistintamente deteniendo cada vez la ba-  
lanza o en forma sucesiva para tomar el promedio. Esta coinciden-  
cia nos indicaba, una vez más, las buenas condiciones en que se  
encontraba el dispositivo de arresto. Por ser tan fiel solo hemos



tomado varios promedios al comienzo de las determinaciones, en medio de ellas y en las últimas, como medida de control.-

El valor de la sensibilidad es muy satisfactorio, en cuanto la media 3,35 es algo inferior a la sensibilidad para 25 gramos de carga. Muy aproximadamente trabajaremos en esas condiciones, de modo que hemos tenido el valor  $s_{25} = 3,43 \frac{\text{div}}{\text{mg.}}$  en cuenta.-

Se ve con claridad en el gráfico comparativo el diferente comportamiento de ambas balanzas.- (figura 3).

Período de oscilación: La determinación se hizo en todos los casos con un cronómetro al 1/5 y promediando varias lecturas. Para la balanza descargada dió 22"1/5. Su variación con la carga la mostramos en otro apartado.-

Hemos observado que la variación (incremento) que se produce en el período de oscilación de la cruz por efecto de la suspensión en las soluciones es de un 30% del valor original, lo que, en ningún caso puede afectar las condiciones de la medida.-

Longitud del fiel: Este dato es especialmente útil si tenemos en cuenta que más adelante anotaremos la longitud del rayo luminoso en que lo habremos transformado. La relación entre ambos permitirá apreciar la ganancia en sensibilidad del método. Es  $l = 27,6 \text{ cm}$

Longitud de una división de la escala: Igual que la anterior, nos servirá para establecer con rigor la relación entre las sensibilidades conseguidas y propia de la balanza: 0,74 mm. cada una.-

Relación de la longitud de los brazos: Valor que usamos para todas las pesadas, si podemos garantizar en cada una de ellas el mismo gradiente de temperatura entre el extremo de ambos brazos.-



Es la única solución en nuestro caso puesto que es imposible realizar cada medición e inmediatamente invertir la posición (de derecha a izquierda por ejemplo) de las probetas con solución y agua destilada que van en el termóstato.-

La influencia de este valor es importante, podemos afirmar, solo en casos como el nuestro en que debemos asegurar centésimos de mg.

$$\rho = 1 - \frac{0.2 \text{ mg}}{150000 \text{ mg}} = 1 - 0,00000133$$

$$\rho = 0,99999867 \approx 0,999998$$

que será nuestro valor a la temperatura media de la balanza en el laboratorio de medida.-

Sensibilidad y período de oscilación: Fue un gran problema con esta balanza sobrepasar una sensibilidad límite subiendo el centro de gravedad del sistema. En muchos ensayos quedó en equilibrio indiferente, que nos hizo desesperar de hallarle solución.-

Estudiando los factores constructivos que se relacionan en forma expresa con la sensibilidad

$$\sigma = \frac{D}{(P_1 + P_d)z_0 + P_0 z_1}$$

Siendo:  $P_1, P_d$ : pesos platillos y sus cargas,

$P_0$  : peso de la cruz,

$z_0$  : altura de la cuchilla central sobre el plano --  
formado por las otras dos laterales.-

se observa que será tanto mayor cuanto menor sea el denominador, siempre que no se anule, porque ésta es una condición de estabilidad.-

Esta balanza tiene un cursor a resorte en el fiel que, al modificar  $z_1$ , nos permite aumentar la sensibilidad. Para que este



efecto sea notable debe ser preponderante en la fórmula anterior el término que contiene a  $z_1$  (altura del vértice que forma la cuchilla central sobre el centro de gravedad en la posición de equilibrio conseguido, como muestran, una sensibilidad  $s_0 = 3,00 \frac{cm}{mg}$ , por encima de la cual pierde estabilidad. El término en  $z_1$  es evidentemente preponderante.-

Curva	Período	Sensibilidad	$T^2/s$
bajo	14,03	1,18	102
medio	18,04	1,03	130
alto	22,10	3,03	101

#### Elección de la balanza

Con las determinaciones precedentes hemos podido hacer criterio, para la elección de nuestra balanza.-

Entre los dos tipos anteriormente revisados, la balanza analítica común asegura:

a).- Un menor valor del cociente  $T^2/s$  lo que indica e igualdad de período mayor sensibilidad.-

b).- Mejores condiciones en el sistema de arresto que al no proporcionar diferente impulso en la liberación del fiel no nos da diferencias.- En la balanza grande por esa razón debían ser anuladas las lecturas antes de ser tomadas en cuenta.-

c).- Aumento de la sensibilidad con la carga, que nos permite disponer de sensibilidades altas con la carga media de nuestro trabajo y, relacionado con esto,



- d).- Inmensa diferencia de sensibilidad que permitirá llegar al al-  
cance deseado ( $\frac{1}{100}$  mg) con el dispositivo óptico que nuestros ma-  
dios permitan preparar. Para poder afirmar esto hemos hecho la --  
comparación de los valores absolutos de las sensibilidades, te-  
niendo en cuenta las dimensiones de una división de las escalas.-
- e).- Las condiciones irreprochables de la cuchilla central de la  
balanza analítica.-
- f).- Respetto de la fidelidad la variación excesiva e insalvable  
en la Sartorius grande, debida al error de paralelismo de las cu-  
chillas que no se presenta en la pequeña. Esto nos permite aspi-  
rar a mejorar por métodos no mecánicos la sensibilidad de la ba-  
lanza.-
- g).- La relación 1:3 entre las longitudes de los brazos que nos --  
permite afirmar que, a igual gradiente de temperatura, tendremos  
menor diferencia entre los extremos, lo que importa especialmente  
en cuanto consideramos, debido a lo engorroso de nuestra instala-  
ción, constante la relación de las longitudes de los brazos para  
todas las medidas. Por eso, al no ser posible el método de Gauss,  
determinamos de una vez por todas ese valor. Incluso en ese senti-  
do es favorable la elección que hemos hecho.-

## B.- PUNTA A PUNTO DE LA BALANZA

### a) Modificaciones mecánicas.-

Elegida la balanza analítica para realizar nuestro trabajo fue ne-  
cesario introducir en ella modificaciones a fin de adaptarla al --  
esquema del aparato, detallado en el capítulo I.-

Hemos desarmado completamente el sistema de arresto, con



el objeto de descubrir un par de agujeros en el piso de la balanza por donde pasaban los pistones que servían de tope a los platillos. Dichos agujeros están siguiendo una línea vertical respecto de las aristas de los extremos de la cruz, que es justamente lo que necesitamos para suspender de la balanza- pasando a través-- de ella el hilo de suspensión -los flotantes que van dentro del sistema termostático. Como quedaba suelto el sistema de retén al eliminar la única pieza de hierro fundido que lo sostenía, hemos-- sujetado todo con cables de acero muy tensos atornillados a la cara inferior del piso de la balanza. Hemos aprovechado esta operación para poner en perfectas condiciones el resorte y ensayar la constancia del impulso dado en cada liberación de la cruz.-

Teniendo en cuenta el amortiguamiento adicional proveniente del mayor valor del coeficiente de roce, que tendremos al conectar el sistema de la balanza con los flotadores sumergidos en agua y soluciones en lugar del caso normal en que la balanza oscila directamente en aire, hemos decidido reemplazar los platillos por barras de bronce que han sido torneadas en el Instituto de Física. La superficie de estas barras es mínima, por tanto el amortiguamiento proveniente de ellas también lo es. Tuvieron en un primer ensayo aproximadamente la misma masa de los platillos que sustitufan, con lo que quedan restablecidas las condiciones de estabilidad de construcción.-

Al funcionar como balanza diferencial (con la cruz ligada por los hilos a los flotantes en las soluciones) el amortiguamiento es tan grande que resulta muy difícil hacer lecturas si se dejan pasar una ó dos oscilaciones, lo que siempre es bueno en--



cuan-to se evita con ésto una "liberación" de la cruz con diferen-te impulso y se prevé el movimiento de las partes sueltas en la -cruz.-

Por esas razones hemos considerado preciso aumentar la amplitud de las oscilaciones, bajando con todo cuidado los tornillos solidarios a los topes que limitan el movimiento de la cruz. Hemos hecho esto en la medida necesaria para que nuestras lectu-ras puedan ser tenidas en cuenta sin la menor duda.-

Se ha considerado la balanza como un péndulo físico en -- cuanto a su comportamiento dinámico (2).-

Así, se comprobó la enorme influencia que sobre el valor de la sensibilidad tenía la variación de la posición del pequeño cursor en el fiel de la balanza. Esto nos demuestra que en la ex-presión de la sensibilidad

$$\sigma = \frac{\Delta | \tan \alpha_0 |}{P} = \frac{D}{(P_1 + P_d) z_0 + P_0 z_1}$$

el término en  $z_1$  (altura de la cuchilla central sobre el centro de gravedad), es preponderante.-

Con este procedimiento hemos alcanzado sensibilidades mu-cho mayores que los valores dados en la curva de la figura 3 pero, con un aumento de la carga en los platillos, la balanza pasa a un equilibrio indiferente, por no mantenerse la condición de que

$$(P_1 + P_d) z_0 + P_0 z_1 > 0$$

Por esto estaba limitado el aumento mecánico de la sensi-bilidad.-

#### b) Modificaciones en la escala.

En nuestro caso especial no fué posible por el poco espa-cio del local de que dispusimos usar el sistema con espejo, enca-



la y antejo. De todos modos no es el más adecuado por que requiere una iluminación muy intensa que provoca una gran calefacción de la región íntegra donde va instalada la balanza; además no solo nos interesa la precisión de la lectura sino que, con el sistema de lectura pretendemos lograr un medio para aumentar la sensibilidad. Este es el método usado por los autores alemanes (3) quienes, seguramente, dispusieron de otro tipo de balanza en el que solo era necesario preocuparse de la lectura misma.-

En ensayos preliminares sustituimos la escala interna de la balanza por otra dibujada por nosotros mismos, teniendo en cuenta la curvatura de la original. Se trataba de alargarla hacia los extremos a fin de poder tener en cuenta las oscilaciones muy amplias que se dan al principio, de acuerdo a lo explicado antes. Esta escala quedó instalada y nos sirvió, precisamente, como auxilio en cada medida, para "hacer entrar el fiel en la escala", antes de leer la escala óptica.-

En muchas pruebas ensayamos leer la escala con antejo, con una buena iluminación con lámpara de 3 volt, consiguiendo por fin un aumento hasta 4 veces la escala primitiva. Los defectos principales fueron la casi imposibilidad de eliminar el paralelismo y la enorme dificultad para el exacto diseño, con nuestros medios, de divisiones de la escala inferiores a  $\frac{1}{2}$  mm.-

Finalmente ensayamos un sencillo dispositivo óptico que nos ha permitido alcanzar máximas sensibilidades con nuestra balanza analítica. El principio es el siguiente: a igualdad de fuerza de desviación será mayor el arco recorrido por el extremo del fiel (nuestro indicador) cuanto mayor sea su longitud (arco = ---



ángulo  $\pi$  radio).-

La fuente luminosa con lámpara de filamento rectilíneo de carbón—la lámparita era alimentada por la red a través de un transformador, es decir, gastaba aproximadamente 6 volts, el calentamiento era pues no muy grande y, sobre todo, estaba lejos de la balanza, bien aislada a su vez con chapas de hard board y aislante colocadas sobre el vidrio de la parte superior de la balanza con una ranura hecha para permitir solamente el paso del haz luminoso. — emitía un haz que sale a través de un prisma de reflexión total. —

Este tenía una ranura oscurecida con tinta china, a la que superpusimos un grueso hilo de nylon negro para oscurecer aún más el corte del haz. A este sistema luminoso le hicimos una suspensión de tipo cardánico para poder centrarlo bien. —

El haz luminoso, bien centrado, incide en una lente convergente colocada sobre un dispositivo con colimador (para recoger solo los rayos centrales) y que puede subir y bajar a tornillo micrométrico. De este modo se ajusta la distancia focal y se obtenía la nitidez de la imagen del hilo en medio de una mancha luminosa. Como el rayo pasa por el centro óptico de esa delgada lente no sufre desviación alguna. El todo forma hasta ahora, bien, un sistema óptico centrado. —

De ahí la imagen ya aumentada, pasa a incidir en un espejo rectangular muy liviano de  $1,1 \times 1,35$  cm. que colocamos exactamente en el centro de la escala de la cruz, sobre un pequeño soporte de madera de balsa en  $45^\circ$  pegado a la cruz. Por eso la imagen se refleja según una horizontal y, al oscilar la balanza, se movía horizontalmente recorriendo una escala de 1 metro divi-







dida en milímetros y medios milímetros, con una pequeña curvatura. Esta escala, colocada en un soporte justamente contra la pared, estaba a 1,31 metros del espejo, de modo que teníamos una balanza con un fiel (rayo luminoso) de esa longitud, en lugar de los 27,6 cm. del propio de la balanza.-

En los primeros ensayos de este dispositivo agregamos, además, un espejo en el que se reflejaba el haz luminoso antes de entrar en la lente convergente. De este modo la ampliación era mayor pero la dispersión era excesiva. Por eso la imagen no era muy nítida como la necesitábamos para apreciar -como lo hemos hecho con nuestro sistema- el décimo de milímetro. Ver figura 4.-

c)- Estudio de las nuevas condiciones de funcionamiento.-

1.- Amortiguamiento:

Según se ve en la figura 5 la balanza conectada a las soluciones tiene un comportamiento francamente aperiódico para las amplitudes de oscilación grandes y medianas (hay puntos no representados). En cambio las pequeñas, de las que se cuentan de 12 a 14, muestran una muy buena alineación según una recta descendente en su representación logarítmica. El decrecimiento  $\Delta = 0,05$  es constante.-

Hay que hacer notar que la amplitud de las oscilaciones que tenemos en cuenta va desde 7 mm. a 0,2 mm. que, francamente, no podrían ser leídas con precisión en una balanza común.-

El decrecimiento logarítmico  $\delta = 0,0623$  es grande.-

La resistencia de las soluciones actuando sobre los ----







flotadores en movimiento produce una cupla amortiguadora proporcional a la velocidad angular de la cruz, por eso se explica el decrecimiento geométrico de las oscilaciones. A pesar de ello -- debido a la muy pequeña velocidad de oscilación- aceptamos, como antes, el decrecimiento según una proporción aritmética ( $\Delta$  = constante). Por ello consideramos pequeño número de oscilaciones. -- Ver figura 5).-

## 2.- Sensibilidad y alcance:

De la relación entre la longitud del rayo luminoso, que es nuestro fiel en la balanza diferencial, y la del fiel propio de la balanza  $\frac{1,31 \text{ m.}}{0,276 \text{ m.}} = 4,74$ , deducimos que --a igualdad de ángulo de desviación de la cruz- el arco barrido será muy aproximadamente 4,5 veces mayor con nuestra modificación. Ese es el aumento que nos permitíamos esperar.-

Las determinaciones de sensibilidad las hemos hecho en cada serie de medidas con el objeto, ante todo, de verificar el funcionamiento. Junto con ello comprobábamos durante 1½ hora la constancia del cero. El promedio de las determinaciones de sensibilidad es:  $s_{25} = 11,582 \frac{\text{div}}{\text{mg.}}$ . Con esto asegurando solamente lecturas a 0,2 división el alcance es 0,017 mg, menos de 2/100. Como la dimensión de nuestras divisiones es 1 mm. podemos --sin paralelaje -- mejorar esa aproximación, que ya nos basta.-

Recordamos la dimensión (0,74 mm.) de una división en la escala propia, la relación entre ambas es 1,35. Si la tenemos en cuenta comprobamos que el nuevo valor de la sensibilidad en la unidad arbitraria de las divisiones primitivas es  $15,54 \frac{\text{div}}{\text{mg.}}$ , con lo que el aumento fué --efectivamente- alrededor de 4,5.-



3.- Constancia del cero de la balanza diferencial:

1/2 Ha sido determinada durante 1 1/2 hora antes de cada serie de mediciones con el objeto de tener el dato de la posición de equilibrio de la balanza descargada. Esto se ha hecho, entonces, estando los flotantes dentro de las probetas con agua destilada; alcanzada la constancia se comenzaba en una de ellas, el agregado de solución normal, para ir aumentando poco a poco la concentración y el valor del empuje a medir.-

En 1 1/2 hora se alcanzaba la constancia requerida, entrándose en régimen, lo que queda demostrado en la tabla 1, resumen de uno de los ensayos realizados. Las variaciones del "cero" son - hasta entonces grandes e irregulares; no tienen ninguna relación con las que se obtienen durante el "período de régimen". La máxima variación observada en ese período es 0,030, porcentual y - drica, y el valor promedio es 0,0155. Ellos significan, respectivamente una incertidumbre máxima accidental de  $0,030 \text{ mg}$  ( $\frac{1}{30} \text{ mg}$ ) igual que  $\rho_{\text{avg}}$  y una media de 0,015 mg. que es menor de la mitad de aquí. Podemos, por tanto, asegurar una exactitud de tres unidades en esa decimal.-

Todo lo que antecede queda en la tabla 1.-

#### 4.- EL ROLLO DE MANTENIMIENTO DE LOS FLOTANTES:

Una de las grandes dificultades del método ha sido la obtención de un hilo adecuado - para <sup>colgar</sup> colocar los flotantes. Se trata de que establezca la unión entre ellos - a través de la superficie del agua o de la solución electrolítica - y la balanza. Los hilos influyen sobre las oscila-



Temperatura del agua

Balance diferencial

TABLA 1

Temperatura en el momento	Temperatura del agua	Hora	Calor (promedio)	Calor	Variedad respecto al lecto del	Calor promedio general
10,05	10,007	8 10'	50,437			
10,09	10,022	8 20'	50,392			
10,09	10,020	8 30'	50,377			
10,12	10,037	8 40'	50,324			
10,16	10,053	8 50'	50,193			
10,07	10,027	10 10'	50,160			+ 0,026
10,02	10,020	10 40'	50,120			- 0,024
10,11	10,046	11 05'	50,136			- 0,014
10,13	10,037	11 35'	50,126			- 0,010
10,17	10,050	12,10'	50,136	50,227	+ 0,091	- 0,008
				50,225	+ 0,090	
				50,163	+ 0,022	
				50,150	+ 0,030	
				50,076	- 0,060	
				50,093	- 0,043	
				50,096	- 0,039	
				50,082	- 0,054	
10,15	10,037	12 50'	50,120			- 0,004
10,19	10,031	13 30'	50,143			- 0,001
10,06	10,037	14 30'	50,122			- 0,002
10,13		15 10'	50,147			+ 0,003
10,13		16 30'	50,105			- 0,030
10,14		17 22'	50,175			+ 0,032
10,19		18 00'	50,114			- 0,020
10,21		18 02'	50,163			+ 0,021
10,24		19 30'	50,152			+ 0,024
10,26		20 18'	50,163			+ 0,019
10,30		20 40'	50,153	50,082	- 0,106	+ 0,024
				50,165	+ 0,007	
				50,045	+ 0,007	
				50,124	- 0,034	
				50,153	- 0,005	
				50,203	+ 0,046	
				50,181	- 0,023	
				50,192	+ 0,034	
10,32		21 20'	50,164			+ 0,009
10,36		21 40'	50,160			+ 0,006
10,38		21 50'	50,151			+ 0,014
10,40		22 20'	50,150			+ 0,012



TABLE -37-1

(continuación)

Temperatura ambiente	Temperatura del material	Hora	Gravos (promed)	Gravos	Variao. respec. actual	Respec promedio general
18,37		23 10'	50,140	50,150	+ 0,010	+ 0,005
				50,120	- 0,020	
				50,090	- 0,050	
				50,260	+ 0,120	
				50,330	+ 0,190	
				50,030	- 0,110	
				50,120	- 0,020	
				50,030	- 0,110	

Promedio general = 50,144

Ampliacion promedio = 0,0135



ciones de la balanza, ya que la inseguridad de su comportamiento cuando se humedecen puede importar algunos miligramos en la variación del cero, al arrastrar agua tal como lo observamos con lupa.- Así se comprende como la bondad de estos hilos sea de verdadera importancia para el método y porqué se ha ahondado en la preparación del hilo de suspensión.-

Tal como Escher (3) y Prang (4) lo preconizan hemos probado la preparación de alambres muy delgados de platino con recubrimiento de negro de platino, que mejora notablemente las condiciones de mojado, haciéndolo uniforme.-

Se usó hilo de platino de 0,09 mm. de diámetro trafilado especialmente y de unos 10 cm. de largo para cada uno. Este diámetro era el más fino para que el alambre resistiera el peso de los flotantes en agua (de 15 a 25 gramos). Se los trató repetidas veces con alcohol y éter y luego con soluciones concentradas de hidróxido de sodio y de ácido sulfúrico o con mezcla sulfocromica y finalmente con agua destilada a repetición. Para hacer el recubrimiento con negro de platino se efectuaron varias pruebas, variando las recetas.-

Una de las recetas era de Prang: solución de 0,2 gr. de acetato de plomo, 3 gr. de tetracloruro de platino en 50 cm<sup>3</sup> de agua. La fuerza de la corriente debía regularse de modo que se origine muy poco desprendimiento gaseoso; la intensidad debía ser de aproximadamente 0,02 amperios/cm<sup>2</sup> durante 10 minutos.-

Calculamos con ello el valor de la intensidad y lo fijamos en 0,0056 Amp., manteniéndolos durante diez minutos. Comprobamos entonces con una lupa de fuerte aumento si el depósito era



de grano fino y parejo y se lo levó con agua destilada tibia para eliminar exceso de tetracloruro de platino; luego lo pesamos por una pequeña llana de Busen, guardándolo en agua destilada y filtrada por filtro de vidrio Pyrex.-

Otra receta era de Lamer y Suriban, indicada por Escher. Esta como densidad de corriente  $0,03 \text{ amperios/cm}^2$  durante 30 minutos, teniendo en cuenta todas las prescripciones del autor.-

Una tercera indicación se halla en Miller (5),  $0,02$  gramos de acetato de plomo, 3 gramos de ácido cloropláttico en 100 mililitros de agua, poniendo en la celda electrolítica los dos electrodos paralelos a platino, comunicados. La intensidad se debe graduar de modo que no se desprenda gas; nosotros agregamos un poco de ácido nítrico a  $0,005$  partes por ciento en el baño. El cátodo cuadrado del hilo metálico y preparado el ánodo con idénticas precauciones que antes con agitación suave del baño de platina durante 10 minutos, replatinando de inmediato otros 2 minutos. El aspecto del depósito es aterciopelado negro intenso y luego de calentar, gris.-

Nuestros ensayos los hicimos con el hilo en su forma definitiva ya que el platinado podría alterarse si se manipula después.-

Por eso, ya que en un primer ensayo fracasé totalmente la deposición, parafinamos el ojaleto <sup>de un extremo</sup> ya que por ser hecho con alambre de  $0,5 \text{ mm.}$  de diámetro todas las líneas de corriente se dirigen a él. De ese modo en 10 minutos con  $0,3 \text{ mA.}$  y 14 a 25 segundos con  $15 \text{ mA.}$  obtuvimos una superficie bien lisa, aunque



luego de series inconvenientes. Agitamos nuevamente la solución y cuidamos, con una caja de resistencias muy finas, que la intensidad variara solo en décimas de milisegundos. Luego de observar con lupa el depósito repetidamente en todos los casos 3 minutos.--  
Llevamos con agua destilada tibia, filtrada previamente. Luego --  
llevamos a hervor una hora a 200° C., habiendo probado que este --  
procedimiento es superior al recomendado, para congelar bien las partículas del depósito. Del otro modo queda, a veces un poco quebradizo. Con este tratamiento el recubrimiento adquiere un color gris y un aspecto perfectamente homogéneo.--

El diámetro del hilo fue algo superior al de los alambres, probado para un peso algo mayor (alrededor de 25 g.) de los flotadores en agua.--

En unos primeros ensayos probamos también de usar como --  
lámpara una chapa de platino de 1 x 1 cm.; en el estado el --  
recubrimiento espiral. El peso filtro (cubo electrofiloso) tenía --  
3,6 cm. de alto, 2 de diámetro y una capacidad de 10,3 cm<sup>3</sup>, que --  
llenamos de solución hasta 4 cm. de la boca. Esto nos permitió --  
hacer, con poca droga, gran cantidad de ensayos variando las --  
cantidades relativas de las drogas.--

Así nuestra receta final fue:

0,042 g. de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$	- (0,0396 g. droga)
12 cm <sup>3</sup> de $\text{H}_2\text{O}$	- (10,02 cm <sup>3</sup> agua)
0,72 g. de $\text{Cl}_3\text{Pt}$	- (1 gramo droga)

partidos de  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  Harck para análisis y  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Baker's pro análisis, calculando las cantidades de agua contenidas en cada una.--



Después de tener en condiciones las sensaciones de agua  
tres alambres, los dejamos en un cristalizador tapado, con agua --  
destilada filtrada con filtro de vidrio, con el objeto de evitar  
la presencia de pequeñas pelusas que se encierran en ellos. De --  
otro modo perturbarían al ascenso y descenso de los flotadores --  
dentro de las probetas durante la oscilación de la balanza, como  
ha sido probado.-

Con todos los hilos así preparados hemos realizado ensa-  
jos de constancia de la posición de equilibrio sin carga de la --  
balanza. Mejorando paso a paso las condiciones de mojado, se co-  
mo llegamos a la fórmula y procedimiento definitiva de platinar.

Estos hilos, fueron usados solamente en las determinaci-  
ones de prueba con cloruro de potasio.-

El único inconveniente fué la gran fragilidad que nos --  
arrastró más de una determinación y nos obligó a repetir uno de --  
los flotantes, pero al caer, a pesar de que usábamos un sistema  
de gancho que impedía la tensión directa del hilo durante las --  
manipulaciones.-

Especialmente por ese inconveniente buscamos sustituirlo,  
probando hilos de nylon de 0,37 mm. de diámetro y otro de 0,335 mm.

El primero daba errores que importaban -- en la variación  
del cero de la balanza -- varios miligramos, algo menor que los  
observados con el hilo de platino sin platinar. Se pudo observar  
muy bien el pequeño cono de líquido que sube y el cono invertido  
que se hunde al bajar el hilo. Al no arrastrar constantemente --  
igual masa de agua era imposible trabajar con este tipo de hilo.

El más fino, en cambio, dió un sorprendente buen resulta-  
do, mostrándose en todo sentido como de la más alta conveniencia



La resistencia a la tracción era muy grande, soportando pesos de 150 gramos e, incluso, soportando los fuertes tirones - que son frecuentes en el manipuleo. El arrastre de líquido era - muy pequeño -no observable con lupa de fuerte aumento-, lo que - se patentiza con la escasísima variación de la posición de equilibrio de la balanza a temperatura constante, en varias horas.-

Así se demostró en nuestras pruebas, que abarcan tantas horas como dura una serie completa de mediciones (13-14 horas), que la variación del cero (ver tablas) nunca fué superior a la - observada con el hilo de platino platinado.-

Por consiguiente en todas nuestras medidas posteriores - usamos este hilo lavándolo muy bien con agua jabonosa, alcohol, - éter y agua destilada y dejándolo, como antes, en un recipiente con agua destilada filtrada y con tapa. Usamos las mismas dimensiones, ganchos y orejas de platino que antes.-

Para cada serie se demuestra suficiente <sup>determinar</sup> el valor -- del cero de la balanza (con agua tridestilada en cada probeta) - durante media hora, luego de funcionar 1½ hora el termostato y - agitadores.-

Los datos sobre constancia de la posición de equilibrio - de la balanza sin carga figuran en la <sup>tabla I</sup> Cada dos series de ensayos se repetía el ensayo resumido para verificar el comportamiento durante todo el tiempo de una medición.-

#### B.- ESTUDIO TÉCNICO DEL AMBIENTE:

Antes que nada fué necesario estudiar las condiciones que ofrecía el local propuesto, para modificarlas en caso de necesidad.-



En cuanto a la instalación de la balanza, aparentemente son ideales por tratarse de un subsuelo, en el que es notoria la falta de vibraciones, y por ser especial la instalación de la mánula donde va la balanza.-

En cuanto a temperatura parecen ser las condiciones contractivas extraordinariamente favorables, ya que la circulación de aire es muy baja, al no tener el local más que una puerta. Las paredes del local tienen cientos de <sup>varios</sup> metros de profundidad.-

Fue un inconveniente el ancho demasiado reducido del local para la construcción de la nueva escala de la balanza. Por ese motivo y por la constancia de temperatura, era de colocarla en otro local contiguo rodeado de mucha capa de aire que, al comienzo de nuestras experiencias, estaba ocupado.-

Hemos estudiado detenidamente la variación de temperatura en el local con termómetros divididos en  $0,1^{\circ}\text{C}.$ , en los que apreciamos variaciones de centésimas de grado. Los colocamos en un par de soportes tenidos de la mánula, a ambos lados de la balanza. Mientras hicimos trabajos preliminares, durante meses, hicimos hecho el control de la temperatura. Las primeras veces hicimos el control cada media hora para observar, en una gráfica (Figura 6) el sentido de la variación diaria que era francamente irregular. Además cada 15 y 10 minutos, para observar los posibles saltos de temperatura, se observó la necesidad de retirar la asistencia que gobierna al motor del agitador y la que regula la intensidad de la corriente que se provee al circuito de calentamiento del termostato por medio de largos cables. Eliminamos también las lámparas eléctricas y colocamos una luz fluorescente --







que nos alumbra durante los preparativos de cada medición. La observación de este gráfico nos indica que es posible termostatar manteniendo la temperatura del baño aproximada de  $1\frac{1}{2}$  a  $2^{\circ}$  C. con la del ambiente, sin que sea necesario variar demasiado la temperatura de nuestras mediciones.-

También determinamos y se puede observar en la tabla 2 que la diferencia de temperatura entre los extremos izquierdo y derecho de la balanza (distancia algo mayor que entre los extremos de los brazos) se mantuvo siempre en los centésimos de grado.

Podemos ahora garantizar fácilmente una diferencia de temperatura menor que  $0,1^{\circ}$  C. entre los brazos lo que, siendo el coeficiente de dilatación de los metales  $\frac{1}{100000}$  ( $-\frac{0,00001}{^{\circ}\text{C}}$ ), asegura que nuestra relación de longitudes de los brazos ( $P = 0,000003$ ) no ha de variar.-

## B.- EL METODO DE TERMOSTATIZACION

### Construcción del termostato:

Decidimos luego de nuestro estudio (1) modificar algunos detalles del termostato. Construimos un gran recipiente de hierro galvanizado con desague, con capacidad de 120 litros. Tomamos, ya mejorando el de Prang, usó un baño de 80 litros, que representa una gran inercia térmica. Se le colocó además una gran protección en madera y hard board; entre ambas colocamos, apretadamente, corcho molido que hizo una muy buena aislación.-

La tapa, que queda descripta en el diagrama, es la segunda que ensayamos luego de haber variado la distancia entre las probetas como consecuencia del cambio de balanza. Fue construida toda en madera de una pulgada con una disposición especial



Tabla 2.-

Diferencia de temperatura entre los extremos de la balanza

Tiempo (minutos)	Extremo derecho	Entr. izquier.	Diferencia (° C )
0	21,410	21,405	0,005
15	21,420	21,410	0,010
30	21,415	21,410	0,005
45	21,410	21,400	0,010
60	21,415	405	0,010
15	21,420	415	0,005
30	430	420	0,010
45	430	425	0,005
60	425	420	0,005
15	420	415	0,005
30	420	415	0,005
45	420	420	0,000
60	440	430	0,010
10	445	435	0,010
20	450	445	0,005
30	450	430	0,020
40	440	435	0,005
50	430	430	0,000
60	435	430	0,005
10	435	435	0,000
20	440	435	0,005
30	440	440	0,000

Dif.prom. = 0,007° C



del machihombre para poder retirar fácilmente las partes móviles de la tapa. Toda la parte inferior fué recubierta con una gruesa capa de brea que la impermeabilizaba y mejoraba la aislación. De todos modos el nivel de líquido está muy bajo (aproximadamente a una de 15 cm. bajo el borde).-

El agua ésta va cubierta con una delgada película de aceite mineral que permitía la casi indefinida conservación del agua, evitando el inconveniente encontrado al principio de tener que cambiarla cada semana.-

Las dimensiones y forma fueron calculadas para que entrara bien bajo la mánula de mármol y de modo que la fuerte inclinación de agua fuera eficaz; para eso se hicieron numerosas pruebas.-

Las probetas de medición van sobre una rejilla de hierro galvanizado; hemos colocado esta rejilla sobre soportes del mismo material y quedan a una de 15 cm. del fondo y 7 cm. aproximadamente de la resistencia de calentamiento.-

El calentamiento se realiza por medio de un sistema especial que hemos ideado con el objeto de eliminar especialmente la alta inercia de calentamiento observada debido, según hemos comprobado, al material que recubre y aísla la misma resistencia. Ver esquema del circuito en figura 8.-

Habiendo observado, en efecto, que solamente la masa del plomo que recubre a la resistencia corriendo dentro de material aislante es, respecto de igual longitud de un tubo de vidrio pyrex de igual longitud, por ejemplo:

plomo:	13,630 gramos
vidrio:	2,610 gramos







aproximadamente cuatro veces mayor. Como la capacidad calorífica del vidrio es solo 0,117 cal/g y la del plomo 0,031 cal/g resulta, sin tener en cuenta la capacidad del abundante material de aislamiento que el medio que proponíamos, tenía  $\frac{0,42403}{0,30537} \approx 1,4$  veces menos capacidad calorífica. Esto nos hizo suponer que al calor residual contenido en el mismo sistema de calentamiento se debiera la inercia observada en la termostatación, es decir, el aumento de temperatura -incontrolable- que se observa luego del funcionamiento del relés. Hicimos hacer en los talleres del Instituto de Física -como todos los demás elementos del termostato- una espiral de vidrio con resistencia Kanthal A en su interior. La colocamos en el fondo del recipiente sobre varios apoyos de fibra torneada cuya capacidad es virtualmente nula (Ver figura 9).-

Según el Manual Kanthal (1944) la aleación Kanthal A de 0,5 mm.  $\phi$  para 2000 C. requiere un amperaje de 6,33 y su resistencia de  $7,07 \Omega$  /m. Calculamos que para calentar en 10 minutos 100 litros de agua que colocamos en el recipiente necesitamos -aproximadamente 3 metros (336) de alambre.-

$$Q_{10'} = 0,24 \times 12.t = 0,24.7,07.600.40,07 \approx 40320 \text{ cal/metro.}$$

Con 3 metros son 120960 calorías disipadas en 10 minutos, lo que significa que con nuestra resistencia podemos aumentar en 10 C. la temperatura de toda el agua de nuestro recipiente. Para ello interponemos según  $\frac{V}{R} = 1,2 = \frac{V}{R} = \frac{220}{R} = 34,70 \approx 35 \text{ ohm}$ , una resistencia externa de regulación de  $35 \Omega$  .-

Antes de hacer la construcción definitiva de la espiral debimos hacer varios ensayos, tendientes a salvar las dificultades técnicas del soldado metal-vidrio y del accionamiento.









El circuito de control ya ha sido descripto en un gráfico. Para decir que el termoregulator era a toluol-mercurio con el contacto una punta de platino que evitaba, en cada corte chispas. Todos los cables internos estaban protegidos con plástico. Luego de varios ensayos hechos creíase sería aún mejor el tipo a espiral y con la zona de contacto en capilar, con lo que aumentaría la sensibilidad.-

La agitación en el baño se hizo por medio de un agitador a turbina de 45 cm. con 13 espiras, de modo que los chorros lleguen lo más a 1 cm. de las probetas, evitando fluctuaciones. La remoción y circulación del agua quedó bien asegurada en el período inmediato anterior a las medidas, suspendiéndola durante ellas para evitar la pequeña vibración originada.-

La <sup>del termómetro</sup> aislación era muy buena a nuestros fines, al extremo de variar su temperatura en  $0,5^{\circ} \text{C.}$  en 24 horas, sin funcionamiento del regulador. Con él nunca, durante 14 horas que duraba aproximadamente una serie de medidas, alcanzó la variación a  $0,06^{\circ} \text{C.}$ , es decir nos mantuvimos bien por debajo de la constancia de  $0,1^{\circ} \text{C.}$  que satisfacía a los alemanes. Hemos controlado anotando lecturas cada cinco minutos de una observación continua hasta asegurarnos de ese comportamiento, luego en las medidas mismas cada 15 ó 30 minutos. Estas lecturas fueron hechas al mismo tiempo con un par de termómetros con certificado de control y corrección por el vástago emergente que era despreciable en nuestro caso. Luego con uno solo. Las divisiones eran al  $0,01^{\circ} \text{C.}$  permitiendo apreciar al  $0,001$  (figura 10).-

Gradiente de temperatura en el termómetro:







Pero interesaba a nuestro fines el gradiente de temperatura dentro mismo del termóstato, la diferencia de temperatura entre ambas probetas de medición.-

La medimos con una termocupla como explicaremos, teniamos dentro de cada una <sup>(probeta)</sup> un eje de pyrex para agitación vertical, a efectos de eliminar las capas de temperatura. Mientras a manivela, con una transmisión, agitamos la solución, determinamos la temperatura diferencial.-

Nuestros sistemas a medir están dentro de probetas de pyrex con tapa de fibra. El nivel del líquido nunca se acerca más de 10 cm. al borde del recipiente y está, lo menos, otras 10 por debajo del nivel del agua del termóstato; con esto aseguramos una mínima disipación.-

Usamos para la medición un galvanómetro de la casa Siemens-Halske 1936 que estudió Arvia en su tesis, contemporáneamente con nuestro trabajo. De él anotamos la sensibilidad: - - - - 7,135 x 10<sup>-11</sup> amp/mm a 1 metro. Además hemos preparado dos termocuplas exactamente iguales de cobre-constantán, sistema que tiene 42 microvolt por grado centígrado. Las hemos conectado, tal como muestra el esquema, a las probetas y a un punto fijo común.

La resistencia de la termocupla es aproximadamente 40  $\Omega$  con lo que se calcula:

$V = I \cdot R = 7,135 \cdot 10^{-11} \left( \frac{\text{amp}}{\text{mm}} \right) \cdot 40 \Omega = 0,002854 \cdot 10^{-9} \left( \frac{\text{volt}}{\text{mm}} \right)$   
como  $1 \mu V = 10^{-6} V$ , se tiene:

$$\frac{42 \mu V}{1^\circ C} = \frac{0,002854 \mu V}{x^\circ C}$$

$x = \text{Sensibilidad} = 0,000068 \left( \frac{^\circ C}{\text{mm}} \right)$







Como el punto fijo para ambas termocuplas es el mismo + solo interesaba que las desviaciones del galvanómetro, invirtiendo el conmutador difieran lo menos entre sí: eso indicaría iguales diferencias respecto a un mismo punto, es decir, igualdad de temperatura.-

El punto fijo fué colocado dentro mismo del termómetro, consistiendo de un termo con la tapa bien parafinada. La figura 11 explica por sí misma el detalle.-

Realizamos periódicamente series de lecturas en el galvanómetro para verificar el comportamiento del termómetro. La desviación máxima absoluta durante diez horas en diez divisiones muestra, teniendo en cuenta la sensibilidad, una diferencia máxima de temperatura entre las dos probetas de medición de  $0,00063^{\circ}\text{C}$ . Diferencia que es del orden de magnitud de la igualdad buscada ( $0,00000^{\circ}\text{C}$ ).-

Las lecturas fueron hechas cada dos minutos invirtiendo el conmutador y verificando periódicamente el cero del galvanómetro, que habíamos fijado en el centro de la escala por el se daban deflexiones por aumento o disminución de temperatura. Luego cada 15 minutos, revisando cada dos, etc.-

También comprobamos que en 10 minutos, se iguala del mismo modo la temperatura del baño con la del líquido en la probeta, luego de cada agregado de solución madre. Por esto resolvimos tomar la temperatura de nuestras soluciones en el baño del termómetro.-

## F.- PREPARACION DE LAS SOLUCIONES

### a) Concentradas:







Pesamos al 0,1 mg la droga desecada en un orenmeyer con tapa, aproximándose lo más posible a la cantidad del cálculo previo para -- que resulte una solución diluida, aproximadamente 0,01 n, con el total de solución madre.-

Agregamos agua tridistilada con pipeta afilada en la balanza misma. Calculamos teniendo en cuenta el agua de cristalización de la droga, la concentración de la solución madre, según

$$C_v = \frac{g \cdot 10^3}{G \cdot A} \cdot \delta_{ST} \left[ \frac{\text{gramo equivalente}}{10^3 \text{ cm}^3 \text{ soluc.}} \right]$$

donde:

$g$  = masa de la sal

$G$  = masa de la solución

$A$  = peso equivalente

$\delta_{ST}$  = densidad de la solución madre

Para esto determinamos la densidad de la solución resultante con un picnómetro con tapa esmerilada y termómetro esmerilado a dos o tres temperaturas, a efectos de tener el coeficiente de dilatación de la solución. Este coeficiente nos será útil para calcular dicha densidad a la temperatura de la medición.-

Como resultan normalmente (para fraccionar el agregado en 6 - veces lo menos) de 60 a 100 cm<sup>3</sup> la normalidad de las soluciones oscila entre 1,5 y 2 para las medidas con los flotasores chicos y 0,7-0,2 n. para los flotasores grandes.-

El dato de la densidad picnométrica nos permitirá comparar -- nuestros valores con los de las tablas de Kohlrausch o Landolt-Mann en ciertos casos.-

#### b) Soluciones diluidas:

Teniamos un gran vaso tapado con vidrio



de reloj, con un afere para agregarle aproximadamente 1500 cm<sup>3</sup> de agua recientemente tridestilada, en el que pesamos con una balanza Sartorius para 3 kg. el agua para las soluciones diluidas.

El vaso era perfectamente seco en estufa. Obteníamos su peso; luego se pesó con el agua y, finalmente, luego de echar el agua en la probeta de medición, <sup>del</sup> el vaso mojado. En esta forma <sup>hecho</sup> nuestra pesada era con la exactitud del miligramo.-

Durante las mediciones agregábamos nuestra solución madre al agua tridestilada y soluciones diluidas en porciones, con una pipeta gravimétrica (Kellthoff) especialmente construida en el Instituto de Física para ser usada con una balanza rápida Sartorius, con la que determinábamos la masa de solución madre agregada al 0,1 de mg. Previamente habíamos calibrado pipetas de 3 cm<sup>3</sup>, de 10 y de 1 cm<sup>3</sup> pero las condiciones de mojado con un inconveniente insalvable, lo mismo que la diferencia del 1 % del volumen leído a la temperatura <sup>exper</sup> respecta del volumen real de la pipeta. <sup>en el uso de la pipeta gravimétrica</sup> Además representa una mejora el que se haya necesidad de lavar la pipeta con solución diluida.-

La concentración de la solución a medir se calcula con:

$$C_v = \frac{C_v \cdot V + v}{V + v} \left[ \frac{\text{gras equivalen.}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ soluc.}} \right]$$

donde:  $V$  = volumen agua probeta calculado por pesada.

$v$  = volumen solución madre agregado, calculado teniendo en cuenta su densidad y la masa.-

$C_v$  = concentración de la solución madre, calculada antes.-

Las probetas de medición, junto con todos los retenes que en definitiva eliminamos y los agitadores, fueron construidos



en vidrio pyrex y tratada durante tres meses con una solución diluida de  $H_2SO_4$  purísimo en agua destilada para solubilizar todo el sodio soluble, etc. Luego de cada serie de mediciones eran bien lavadas con agua corriente, y jabón, alcohol, éter, tres o cuatro veces con agua destilada y una con tridestilada, antes de ponerlas en la estufa.-

## II.- PROCEDIMIENTO DE MEDIDA:

Después de preparada la solución madre y llenas ambas probetas de medición con agua tridestilada, se dejan en reposo una hora para que se establezca el equilibrio térmico, instalando previamente los flotantes. El termómetro estaba en funcionamiento desde una hora antes. Entonces agitamos a nivel de ambas probetas durante unos veinte minutos, a partir de los cuales comenzamos a hacer lecturas a intervalos de la escala de la balanza para determinar el peso. Cada diez minutos, agitando en el intervalo, repetimos la determinación hasta la obtención de la constancia que hemos establecido, lo que ocurría normalmente antes de 60 minutos.-

Entonces hacemos el primer agregado de solución madre de la pipeta que previamente hemos pesado al 0,1 mg. en balanza rápida y dejamos en el ambiente. Inmediatamente del agregado y puesta en marcha de los agitadores (habíamos eliminado los retenes por la gran resistencia del hilo de nylon) pesamos, por diferencia, la cantidad de solución madre.-

En media hora comenzamos las medidas de la nueva posición de equilibrio de la balanza, equilibrada mediante una serie de caballeros bien calibrados; hacemos normalmente en 30 a 40 minutos, 8 a 16 determinaciones que estabilizamos y promediamos.-



Luego de la última medida desarmamos los flotantes, los enjuagamos con agua corriente, agua y jabón, éter, alcohol, agua destilada y los ponemos en un gran cristallizador dentro de la estufa, tapados. Igualmente con el resto del material, que quedará listo para otra serie.-

Una de las series de ensayos duró aproximadamente 12 a 14 horas y durante ese tiempo se ha debido mantener la constante de temperatura.-

### 2.- CONSTRUCCIÓN DE LOS FLOTANTES:

Debimos construir dos pares de flotantes de vidrio pyrex, uno para la serie de soluciones muy diluidas -más grandes- y otro para las más concentradas -más chicos-. Para los primeros fueron soplados dos pares, entre los que elegimos aquellos de peso y volumen más parecidos; entonces se hubo de hacer un trabajo conjunto con el vidrio del Instituto, controlando y soplando de a poco hasta lograr, como se hizo, una aproximación mayor que la de Frang y Escher.-

Los más chicos, hechos primero, fueron elegidos entre cuatro pares. Entre el par elegido se trató de igualar al empuje por llenado con mercurio antes de cerrados, haciendo cada vez el cierre preciso con resina.-

La masa de los flotantes fué determinada por pesada al 0,1 mg. El volumen se determinó primero por desplazamiento de agua en una probeta con tubo para desalojo, pero había -aún normalizando el tiempo de desalojo- fenómenos de mojado no reproducibles.-

Luego, muy buen resultado dió una aplicación del método

*Principio*

X



de Arquímedes. Los valores de la densidad en  $\text{g/cm}^3$  son tomados de Hodgman página 1629, valores absolutos de los relativos de Thénard, School y Dissel Horst (1900) y del valor absoluto para  $3,98^\circ \text{C}$ . de la Oficina Internacional de pesos y medidas (1910).-

Con él se tiene:

$$P \text{ en aire} - P \text{ en agua} = \text{Empuje} = V \text{ flot.} \cdot \rho_{\text{agua}}$$

$$V \text{ flot.} = \frac{P \text{ aire} - P \text{ agua}}{\rho_{\text{agua}}}$$

resultando el volumen de los flotadores con una precisión no menor de  $1 \text{ mg}$ , lo que importa un error menor que  $1/1000 \text{ cm}^3$ .-

Los datos son para los flotadores chicos a  $11,3^\circ \text{C}$ .-

	Peso en aire (reduc. al vacío)	Peso en agua	Volumen ( $11,3^\circ \text{C}$ .)
Flotador I (incoloro)	175,538 g.	23,274 g.	152,333 $\text{cm}^3$
Flotador II (amarillento)	175,624 g.	23,570 g.	152,119 $\text{cm}^3$

Diferencia en peso:  $\Delta_p = 0,086 \text{ g.}$ -

Diferencia en volumen:  $\Delta_v = 0,214 \text{ cm}^3$

Para los flotadores grandes:

	P. en aire (red. vacío)	P. en agua	Volumen	Volumen a $20,3^\circ \text{C}$ .
Flotador a - cuello largo a $20,3^\circ \text{C}$ .	400,991 g.	15,067 g.	395,660 a $20,3^\circ \text{C}$	
Flotador a - cuello corto a $20,3^\circ \text{C}$ .	400,917 g.	15,336 g.	395,334 a $20,12^\circ \text{C}$	395,485

Diferencia en peso:  $\Delta_p = 0,074 \text{ g.}$

Diferencia en volumen:  $\Delta_v = 0,355 \text{ cm}^3$



Luego de algunas mediciones debidas arreglar el flota--  
dor de cuello largo, obteniendo, luego de minucioso trabajo los  
siguientes valores:

a 20,19° C.	P. aire (rel.vol.)	P. agua	Volumen 20,19° C.	Volumen 20,3° C.
Flotador cuello largo arreglado	400,217	14,309	395,560	390,540

Diferencia en peso  $\Delta p = 0,700 \text{ g.}$

Diferencia en volumen  $\Delta v = 0,235 \text{ cm}^3$

El par de flotantes formado por los llamados "cuello --  
corto" - "cuello largo" se usó para seis series de medidas (tres  
concentradas, tres diluidas) con  $(\text{H}_2\text{O}_2)_2$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cl}_2$  y  $\text{Fe}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Para el  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{Fe}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ , debido a un accidente he-  
cho usó el par "cuello corto" - "cuello largo arreglado".-

Comparación con la cantidad de otras series

(diferencias en volumen)

Flotador grande	Wacker	0,36 $\text{cm}^3$	en 6,70 $\text{cm}^3$	(0,12 %)
(en cuyo rango de	Frang	0,35 $\text{cm}^3$	en 6,70 $\text{cm}^3$	(0,12 %)
mediciones más -	A.C.(1°)	0,235 $\text{cm}^3$	en 490 $\text{cm}^3$	(0,05 %)
importante afinar)	A.C.(2°)	0,235 $\text{cm}^3$	en 490 $\text{cm}^3$	(0,05 %)

Esta tabla muestra una exactitud mayor en la igualdad de  
los volúmenes de los flotadores.-

Enfin el peso se ha igualado mejor, aunque no es tan  
perfecto para nuestros fines.-

Para calcular el volumen en cada serie de medidas he-  
cho uso de una sencilla fórmula de extrapolación.-



BIBLIOGRAFIA

- (1) - E. Igaraldi - Ensayo y teoría de la balanza, Química (Centro Estad. Ddo. en Qca.-) Buenos Aires 1959.-
- (2) - E. Igaraldi - cit. pág. 18.-
- (3 y 3') - G. Rocher - Tesis del Doctorado (München 1941).-
- (4) - W. Frang - op. cit.-
- (5) - E. Miller - Manual práctico de Electroquímica.-

-----



# CAPÍTULO III

## ERRORES Y ALGUNA DEL MÉTODO <sup>(1)</sup>

El objeto de la investigación es el de determinar el error en la determinación de la densidad específica.

$$\frac{s - s_0}{s_0 \cdot c_v} = \sigma$$

donde  $s - s_0$  es la diferencia de densidad entre la muestra y el agua, y  $c_v$  la concentración en gramos equivalente por 100 cc. de solución.

El error en la densidad específica viene dado, pues, por la magnitud de la diferencia de densidad entre la muestra y el agua.

Debemos estudiar, pues, por partes la influencia de los errores cometidos en las mediciones [ ( ) ( ) ( ) ] en el resultado final. Entendamos:

- 1.- Error en  $s - s_0$  que es,  $s - s_0 = \frac{\Delta P}{V_1}$  en la que  $\Delta P$  es el error en la lectura de la balanza.

Después de haber estudiado los errores cometidos en la determinación de la densidad específica, vamos a estudiar los errores cometidos en la determinación de la concentración. El error en la concentración es el que se produce al leer el volumen de la muestra en el cilindro graduado. El error en la lectura de la balanza es el que se produce al leer el peso de la muestra en la balanza. El error en la lectura del volumen de la muestra en el cilindro graduado es el que se produce al leer el volumen de la muestra en el cilindro graduado.

De modo que  $\Delta P$  puede darse al menos con una precisión de  $\pm 0,005$  gr.

2.- Error en el volumen de la muestra.



*ya corregido en la 5ª*

El volumen de los flotadores determinado al  $\frac{1}{100}$  cm<sup>3</sup>. es exacto pues al 0,1 se en los chicos y 0,03 se en los grandes.

Respecto en cuanto a la exactitud de las determinaciones, en cuanto a la igualdad de volumen de los flotadores es mucho mayor que la conseguida en anteriores trabajos. La diferencia es *del*  $\frac{0,2}{100}$  en los chicos y  $\frac{0,1}{100}$  en los grandes. Menor del 0,1  $\frac{0}{100}$  entre los grandes, y las primeras medidas. Menor que  $\frac{0,2}{100}$  entre los grandes de las últimas medidas. El error diferencial viene dado por

$$\Delta P = V (\delta_{\text{alcohol}} - \delta_{\text{agua}}) = P_{\text{alcohol}} - P_{\text{agua}}$$

considerando lo tratado en a) y b), observamos (tanto el volumen de los flotadores del orden de 150 en los chicos y de 400 cm<sup>3</sup> en los grandes) que determinamos con exactitud en agua con un error de ese orden de grandezas, con lo que conseguimos de 7 a 8 unidades de la octava cifra a temperatura constante.

Respecto de la exactitud del peso, *el*  $\frac{0,0005}{100}$  g  $\pm$  0,0005 g, la precisión es entonces mayor que 1 dec. *(E 0,15 %)*

## 2.- Error en la concentración de las soluciones diluidas.

La concentración de las soluciones a medir se calcula según:

$$c_v = \frac{c_v \cdot v}{V + v} \quad \text{en } \left[ \frac{\text{gramos equiv.}}{100 \text{ cm}^3 \text{ sol.}} \right]$$

a) el volumen V del agua en la probeta lo determinamos, según el *0,1 %*  $\frac{0,1}{100}$  cm<sup>3</sup>, con un error menor que 0,1 dec (aprox. 1500,00  $\pm$  1 cm<sup>3</sup>), igual que Wang. De esta agua se evaporan en la probeta aproximadamente 0,2 g. en 12 a 14 horas, según el control que realizamos, es decir, algo menor que lo observado en otros trabajos.

Este último representa pues un error de concentración



0,13%

de  $\frac{1}{9000}$ , es decir a lo sumo 1,3 So (= 0,13 So).-

b). El volumen  $v$  de la solución madre que en cada medición se agrega, se determina, según se dijo, mejorando la técnica, al 0,1 So (0,01 So) y de 10 cm<sup>3</sup> aproximadamente por vez.-

c). La concentración de la solución madre  $G_V$ , resulta con una exactitud de  $\frac{1}{70}$  de su valor, igual que en Frang, ya que en:

$$G_V = \frac{g \cdot 10^3}{G \cdot A} \cdot f$$

$g$ : con error menor que 0,01 So

$f$ : con error menor que 0,1 So

$G$ : con error menor que 0,01 So

$A$ : dada al menos 1 So, lo cual que resulta  $G_V$  con error menor 0,2 So.-

nota:  
= 0,04%

De lo expuesto en a), b) y c) resulta para  $G_V$  un error menor de 1 So en el caso más desfavorable.-

4.- La densidad de la solución. Por el vidrio en las soluciones diluidas ha sido establecido por Frang y cuantitativamente por Deveny y Abel (5). Su influencia sobre la concentración específica cae en el límite de error. Nosotros suprimimos en nuestro trabajo un par de varillas de vidrio con anillo que servían de rotas de cara flotante.- *para disminuir más la dilución*

5.- La densidad del agua a diferentes temperaturas (6). La densidad tomada de F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik y también de Höpman, sus valores son tan exactos que no representan ni un error en la concentración específica.-

6.- Como fue demostrado, hemos trabajado en esta serie completa a temperatura uniforme de todo que, igual que para Frang (6), no fue necesario para nosotros determinar el coeficiente



de temperatura de la condensación específica. Siempre que se  
 igualar la temperatura de trabajo con los flotasores grandes a  
 aquella que habíamos fijado cuando lo hicimos con los flotasores  
 chicos.-

Hemos por eso tenido en cuenta la indicación de constan-  
 tar la temperatura de trabajo dentro del límite de grado. La  
 diferencia entre las pruebas es del mismo orden que en el caso de  
 Prang (0,0005°C).-

6.- Siguiendo las indicaciones de Saffner y Jolan<sup>(7)</sup> y  
 de Schleich<sup>(8)</sup> hemos usado agua que destilamos repetidamente  
 en destiladores de pyrex, bien curados y todos amarillados, co-  
 mo todo por las reacciones que pudieran tener lugar entre las  
 impurezas y el electrolito disuelto. Así como Prang<sup>(9)</sup>, hemos  
 usado agua de una conductividad de 4 a 4,5 . 10<sup>-6</sup> [Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]

Además en esta medición el agua era muy recientemente  
 hervida para evitar el CO<sub>2</sub> e aire que se deposita especialmente  
 sobre el hilo de suspensión.-

7.- Antes de comenzar nuestro trabajo iniciamos la puri-  
 ficación de drogas por recristalización sucesiva, siguiendo las  
 indicaciones sobre solubilidad de Heller<sup>(10)</sup>. De entre todas, se-  
 gún hemos visto aquellas con las que hicimos las medidas. Para ello

Form. final de las

Forma	muestras de droga	Heller	Formstalt	pre-anal.	Forma
NaCl	"	"	"	"	NaCl
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	"	"	"	"	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
CaCl <sub>2</sub>	"	"	"	"	CaCl <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O
FeCl <sub>3</sub>	"	"	"	"	FeCl <sub>3</sub> + 6 H <sub>2</sub> O



Habr	partines de droga British Drug	House, Lab. Reagent	Habr
$\text{CaSO}_4$	"	"	"
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	"	"	"

Algunas de las drogas originales fueron con certificado de garantía de las impurezas límites.-

Las drogas con agua de cristalización y  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  fueron antes de ser pesadas secadas en desecador con  $\text{CaSO}_4$ . Las restantes directamente en horno y luego en el desecador.-

Hechos hechos con Habr, como un ejemplo, una serie de determinaciones con droga de segunda cristalización y con la de -- tercera que usamos en todos los casos. La diferencia en  $\Delta P$  es apenas apreciable y dentro de los errores de lectura en espectrofotómetro antes en este mismo capítulo.-

Esto coincide con lo expresado por Arvin en su tesis, -- acerca de la purificación del  $\text{CaSO}_4$ . Los autores anteriormente citados partían directamente de la droga pro analysi y aún de las anteriores especificaciones.-

3.- El error; Con las consideraciones realizadas desde 1 hasta 7) la exactitud de  $\sigma$  llega, en las soluciones más concentradas examinadas, al 1 % y en las más diluidas a 2.5 %, lo que es un hipotético y extremo caso más desfavorable.-



BIBLIOGRAFIA

- (1)-W. Prang-Ann. der Physik 31,681 (1938)
- (2)-J.W. Mellor-Higher Mathematics for students of Chemistry and Physics (Longmans, 1931).-
- (3)- Margenau-Murphy-The Mathematics of Physical and Chemistry----
- (4)- Dwight-Tables of integrals and other mathematical data-----
- (5)- H. Deveau y R. Aubel- Comptes rend.-184, pág. 60 (1927)
- (6)-G. Escher-op.cit.-
- (7)-W. Geffcken y D. Price-Ztschr.phys.Chem.(B) 26,1 (1934) *Chem*
- (8)-F. Kohlrausch y W. Hallwachs-op.cit.(1893 y 1894)
- (9)-W. Prang.-op.cit.
- (10) J.W. Mellor- A comprehensive treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry (Longmans, 1920)



## CAPITULO IV

### INVESTIGACION DEL EFECTO DE LA CONCENTRACION

#### A. - Introducción:

Se han hecho las medidas de la contracción específica de volumen en soluciones acuosas de los siguientes electrolitos fuertes:  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  y --  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ . Hemos elegido para las determinaciones estos electrolitos, cuyo comportamiento no ha sido observado con el presente método y, en ciertos casos, con ninguno. En un posterior trabajo de revisión -debido a la selección de los resultados realizados por los autores anteriores y por nosotros- se podría apreciar la influencia del tamaño de los iones sobre la contracción específica.-

Los resultados que consignamos para cada electrolito abarcan dos series de ensayos que se superponen, correspondiendo entre ambas una amplitud de concentración máxima entre 0,001 n y 0,1 n. y mínima entre 0,004 y 0,06 n. Cada serie de mediciones duró, como ha sido mencionado, entre nueve y doce horas.- Las temperaturas entre dos series de un mismo ensayo se han mantenido coincidentes según:



Electrólito	Flotadores grandes	Flotadores chicos
$\text{Cu Cl}_2$	21,80° C	21,80° C.
$\text{CuSO}_4$	21,74° C	21,73° C.
$\text{Sr. Cl}_2$	22,54° C.	22,53° C.
$\text{Na Br}$	21,94° C.	21,96° C.
$\text{NaNO}_2$	24,15° C.	24,16° C.
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	22,25° C.	22,25° C.

(Las temperaturas anotadas son promedio de los términos medios en cada medida)

donde se observa que la diferencia máxima entre las temperaturas promedio de ambas series es de 0,03° C. en forma eventual, no siendo en las restantes mayor de 0,02° C.-

En las mediciones de prueba definitiva realizadas - estas diferencias son también de ese orden de magnitud. Ha sido de necesario recurrir a la calefacción del ambiente en uno de los casos, en cuanto era necesario trabajar a una temperatura fijada de antemano por el trabajo que se estaba estudiando.-

La constancia de temperatura ha sido tratada en otro apartado pero, con las presentes indicaciones se completa la referencia, al indicar que estamos dentro de lo allí establecido.-

#### A.- Mediciones de prueba:

Para comprobar la puesta a punto del método y al mismo tiempo dar datos sobre la revisión de resul-



T A B L A 3Solución OIK a 18,2° C.-

$cv \left( \frac{g_{soliv. cm^3}}{1000 g_{sol}} \right)$	$\Delta P \cdot 10^{-3} (mg)$	$\frac{n-n_0}{n_0} \cdot 10^3$	$\sigma \cdot 10^3$	$(n-n_0) \cdot 10^3$
--	-------------------------------	--------------------------------	---------------------	----------------------

Flotadores americanos: 393,380 cm<sup>3</sup>

0,0009126	17,34	0,04403	48,24	0,0043966
0,001572	29,88	0,07584	48,23	0,00797306
0,003072	58,33	0,14807	48,20	0,0147856483
0,005039	95,70	0,24293	48,19	0,02425750949
0,009457	179,23	0,45498	48,10	0,045432392
0,016292	307,81	0,78136	47,96	0,07802333

Flotadores chinos: 154,1106 cm<sup>3</sup>

0,01323	98,21	0,63636	48,10	0,06354424
0,01742	129,26	0,83795	48,08	0,083634225
0,02740	180,19	1,16760	48,03	0,116592
0,03243	202,16	1,31602	48,02	0,13141223
0,06547	483,78	3,13470	47,88	0,31301798
0,08592	630,55	4,08564	47,83	0,4079748
0,16193	750,99	4,8661	47,74	0,485908

$$n_0 = 0,998558$$







tados experimentales, hemos repetido lo más cuidadosamente posible en cuanto a concentración (calculando en cada caso los agregados necesarios de solución madre para ello) las medidas que Freng<sup>(1)</sup> realizó con  $\text{GK}$  a  $19,2^\circ \text{C}$ . y las respectivas de Kocher<sup>(2)</sup> con  $\text{GK}$  a  $20^\circ \text{C}$ . - Realizadas las medidas en efecto para las de ambos fue necesario calentar algo el sistema. Se obtuvo en ambos casos una coincidencia con la temperatura dada por dichos autores bastante buena: la diferencia resultó siempre en menos de  $0,1^\circ \text{C}$ . y entre una y otra serie en alrededor de  $0,05^\circ \text{C}$ ; de todos modos algo mayores que las obtenidas en las posteriores mediciones, según se vió.-

Estas medidas han sido realizadas con flotasores -- distintos que los de las siguientes; un accidente hizo necesaria su reconstrucción total.-

Los resultados están consignados en tablas 3 y 4, en la forma que se explica más abajo para la parte general.-

La representación gráfica -- en gráfico  $\sigma$ - $\epsilon$  -- de nuestros resultados y de los originales está en Figuras 12 y 13.- En ellas se observa que los resultados nuestros coinciden muy por debajo del límite de error con los de ambos autores estudiados: virtualmente dichos valores forman un todo con la representación de los nuestros.- Este resultado puede confirmarse para este caso las conclusiones obtenidas por dichos investigadores.- Pero, sobre todo, nos permite también tener en cuenta las que obtenemos a partir de nuestras medidas independientes.-



T A B L A    4

Resolución OLNH, a 20° C.

$\rho$	$\Delta \rho . 10^3$	$(\sigma . \sigma_0) . 10^3$	$\sigma . 10^3$
--------	----------------------	------------------------------	-----------------

Flotadores grandes: 394,667 cm<sup>3</sup>

0,001235	8,69	0,022009	17,85
0,002743	19,34	0,048998	17,89
0,005108	35,94	0,091068	17,86
0,007542	52,99	0,134285	17,83
0,009327	65,26	0,165355	17,79
0,013050	91,18	0,23102	17,73

Flotadores chicos: 154,606 cm<sup>3</sup>

0,009117	24,84	0,160668	17,65
0,019860	54,33	0,35142	17,75
0,04076	111,06	0,71837	17,65
0,07453	201,61	1,30400	17,53
0,09568	257,91	1,66815	17,47
0,12300	330,76	2,13937	17,42







### C.- Representación tabular

En tablas 5 á 10 se resumen los datos resultados del trabajo. En la primera columna se da la concentración en volumen en (aniv. grama) <sup>1000 cc. sol.</sup>; en la segunda la fuerza  $\Delta P$ , necesaria para vencer el escape; en la tercera columna se consigna la diferencia entre la densidad de la solución y la del agua a igual temperatura.- En la cuarta columna se encuentran los valores de la condensación específica calculados a partir de las mediciones; en una quinta van los valores de la raíz cuadrada de las concentraciones, para la representación gráfica.-

Con (a) se indican las medidas con los flotadores grandes y con (b) las hechas con los pequeños.-

### D.- Representación gráfica

Se han representado los valores de  $\sigma$  de las seis soluciones nuevas estudiadas en su dependencia con la raíz cuadrada de la concentración en volumen, cv. Con las circunferencias se representan valores obtenidos en concentraciones <sup>grandes</sup> con los flotadores pequeños.- Con las cruces, - los determinados en pequeñas concentraciones con los flotadores grandes.-

Muchas de las rectas trazadas interpolando entre los puntos de medida ocultan los errores de medición en cierto modo, al menos al criterio crítico con que han sido trazados se confirma.-

Hayos despreciado, incluso en tablas, unos pocos -



T A B L A 5Na BrFlotadores grandes: 396,86 (21,94° C.)

$c_v$	$\sigma \cdot 10^3$	$c_v^2$	$\Delta F$	$(s-s_0) \cdot 10^3$
0,0019852	79,54	0,044	62,52	0,15753606
0,0041989	79,36	0,065	131,92	0,3324094
0,0065487	79,37	0,061	205,83	0,5186463
0,0084645	79,32	0,092	265,85	0,6698835
0,010499	79,25	0,102	329,47	0,8301920
0,012309	79,28	0,111	386,43	0,9737690
0,014440	79,20	0,120	452,86	1,1411076

Flotadores chicos: 155,12 (21,96° C.)

0,018702	79,21	0,137	229,28	1,4780814
0,041248	79,25	0,203	509,94	3,2615039
0,067346	79,16	0,259	825,12	5,3192367
0,085276	79,11	0,292	1044,14	6,731175



TABLE 6 $\text{FeSO}_4$ Flotadores grandes: 398,47 (24,15° C.)

$c_v$	$\sigma \cdot 10^3$	$c_v^2$	$\Delta F$	$(c - c_0) \cdot 10^3$
0,0027435	45,81	0,052	49,95	0,12535448
0,005825	45,68	0,076	105,73	0,26533399
0,007509	45,66	0,087	136,24	0,3419077
0,010124	45,27	0,101	183,33	0,4600848
0,012998	45,51	0,114	235,07	0,5899314
0,014936	45,50	0,122	270,06	0,6777423

Flotadores chicos: 155,74 (24,16° C.)

0,009937	45,58	0,100	70,48	0,43254912
0,020943	45,56	0,145	148,19	0,9515217
0,032105	45,39	0,179	226,33	1,4532554
0,045540	45,47	0,213	321,60	2,0649800
0,059509	45,31	0,244	418,77	2,6889045
0,081244	45,21	0,285	570,46	3,6628937



T A B L A 7

$\text{CuCl}_2$

Flotadores grandes: 396,76 (21,80° C.)

$c_v$	$\sigma 10^3$	$c_v^2$	$\Delta F$	$(n-s_0) \cdot 10^3$
0,0028117	62,16	0,053	69,19	0,17438753
0,0038354	61,90	0,076	143,00	0,3604193
0,005436	61,86	0,092	206,61	0,5207439
0,010480	61,82	0,102	256,50	0,6464865
0,012964	61,76	0,114	316,97	0,7988960
0,014097	61,74	0,122	364,12	0,9177336
0,01625	61,67	0,127	396,68	0,9997983

Flotadores chicos: 155,07 (21,80° C.)

0,01856	61,75	0,136	177,40	1,1439994
0,03672	61,66	0,192	350,32	2,2591087
0,05728	61,43	0,239	544,53	3,5115109
0,07506	61,38	0,274	712,86	4,5970207
0,08671	61,30	0,294	822,50	5,3040562



T A B L A 8BrCl<sub>2</sub>Flotadores usados: 397,30 (22,54° C.)

cv	$\sigma \cdot 10^3$	cv <sup>2</sup>	$\Delta P$	$(s-s_0) \cdot 10^3$
0,0013398	70,60	0,043	52,89	0,13312358
0,0050684	70,33	0,071	152,39	0,3535640
0,0074494	70,17	0,086	207,18	0,5214699
0,0093223	69,94	0,096	258,42	0,6504404
0,011687	69,92	0,108	323,89	0,8152277
0,014190	69,70	0,119	392,02	0,9867102
0,016289	69,58	0,128	449,21	1,1307072

Flotadores nuevos: 155,25 (22,55° C.)

0,022134	69,77	0,149	239,24	1,5407006
0,044009	69,40	0,210	473,16	3,0471406
0,05403	69,41	0,232	581,00	3,7416280
0,07826	69,15	0,280	838,43	5,3994719



T A B L A 9Flotadores grandes: 397,09 (22,25° C.)

$c_v$	$\sigma \cdot 10^3$	$c_v^2$	$\Delta P$	$(s-s_0) \cdot 10^3$
0,0035202	85,36	0,059	119,04	0,2997809
0,0073829	85,25	0,086	249,35	0,6279432
0,010459	85,23	0,102	353,16	0,8893701
0,012765	85,20	0,113	430,37	1,0850688
0,015887	85,09	0,126	535,56	1,3487118
0,019243	85,00	0,139	648,01	1,6318970
0,021482	84,92	0,147	722,73	1,8200659
0,023309	84,93	0,153	784,29	1,9750938

Flotadores chicos: 155,20 (22,25° C.)

0,039293	85,06	0,198	517,49	3,3343427
0,06958	84,95	0,264	915,25	5,8978293
0,10177	84,72	0,313	1335,07	8,603295
0,12427	84,57	0,392	1627,35	10,485502
0,14330	84,54	0,378	1875,88	12,086855



84 30,Flotadores grandes: v = 396,711 (21,74°C.)

$cv$	$\sigma \cdot 10^3$	$cv^2$	$\Delta P$	$(n-n_0) \cdot 10^3 \left(\frac{\Delta P}{P_0}\right)$
0,0041174	69,31	0,064	112,95	0,2847167
0,008537	68,94	0,092	232,98	0,5872803
0,011444	68,64	0,107	310,94	0,7837967
0,012973	68,59	0,114	352,23	0,8878777
0,015034	68,46	0,123	407,42	1,0269970
0,017841	68,33	0,134	482,97	1,2164301
0,019576	68,30	0,140	529,26	1,3341231
0,020893	68,29	0,144	567,77	1,4311969

Flotadores chicos: v = 155,071 (21,79°C.)

0,020031	68,73	0,141	213,02	1,3737021
0,033439	68,40	0,183	353,81	2,2822596
0,048193	68,13	0,219	508,04	3,2761978
0,063280	67,84	0,291	664,25	4,2815493
0,064271	67,83	0,253	674,55	4,3499709



Valores evidentemente errados, que salían en exceso fuera de la representación gráfica.- Estos gráficos están incluidos en las figuras 14 a 19 inclusive.-



## CAPÍTULO V

### DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

#### A.- Generalidades:

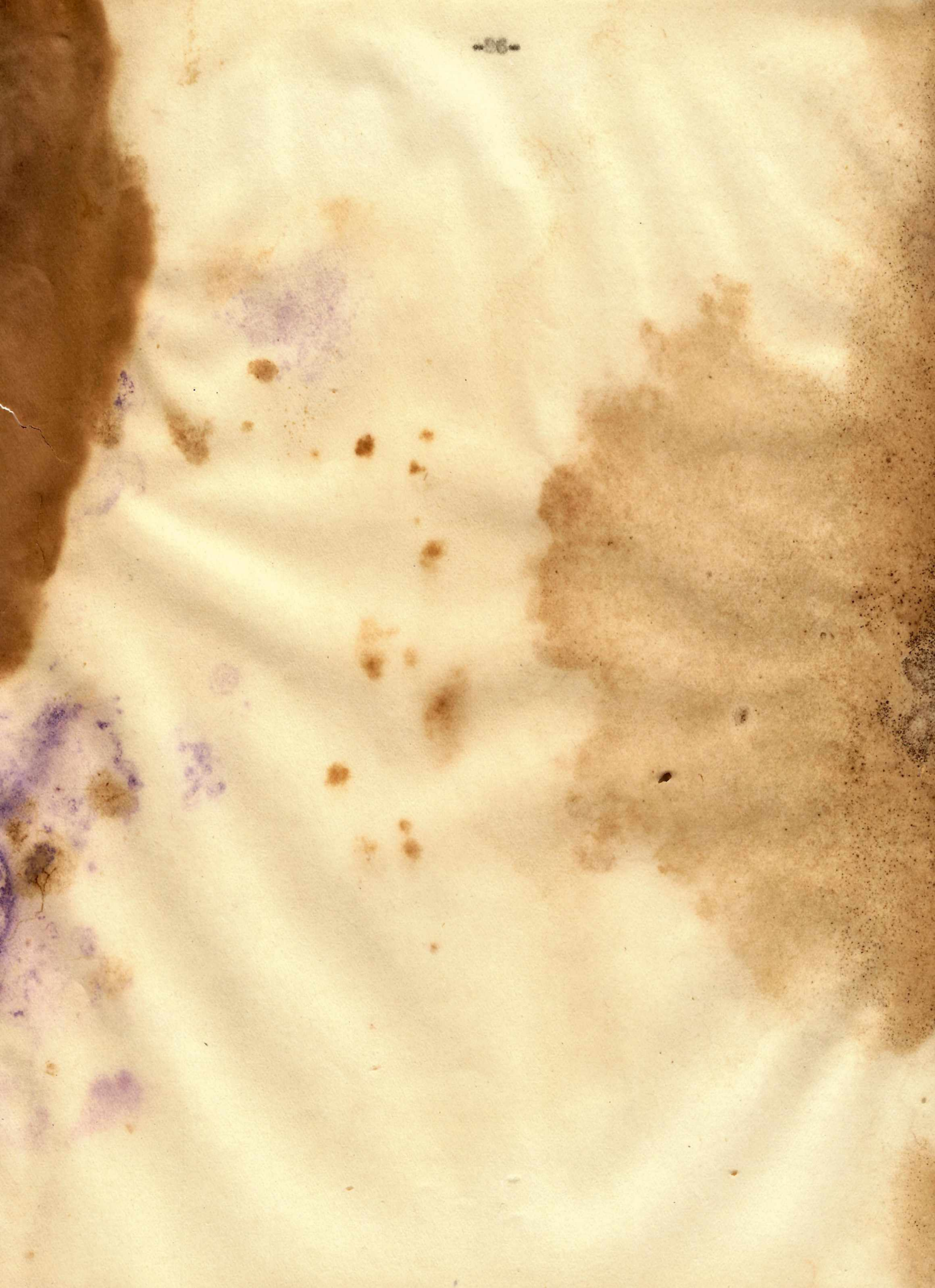
En las representaciones gráficas de  $\sigma$  contra  $cv$  se observa, primero que nada, que los valores de  $\sigma$  obtenidos con los flotadores pequeños no coinciden con los hallados usando los flotadores grandes en el dominio en que se superponen las concentraciones.- Este hecho corrobora la afirmación de los investigadores Mosher y Prang, quienes no han encontrado explicación a esta anomalía. En nuestro caso se ha mejorado la aproximación entre ambas series de valores, tal como -- puede observarse en los gráficos.- Estimamos que en esta observación se confunden dos fenómenos: el debido a la distinta diferencia de volumen entre los flotantes de ambos pares (chico y grande) y otro que indica sencillamente una torsión en la recta con que se pretende describir el comportamiento de  $\sigma$

La pendiente de la recta  $\sigma - cv$  es calculable, según la teoría, a partir de datos de la estructura atómica del electrólito. Se trata de la fórmula [9] que vimos en el Capítulo I.- En ella podemos llamar con  $k_0$  al factor de  $K$  independiente de la valencia de los iones y obtener

$$k_0 = 0,90 \text{ cm}^{3/2}$$

y así:







$$K = K_0 \left( \frac{\sum v_i^2}{2} \right)^{3/2} = 0,90 \left( \frac{\sum v_i^2}{2} \right)^{3/2} \text{ a } T = \text{const.}$$

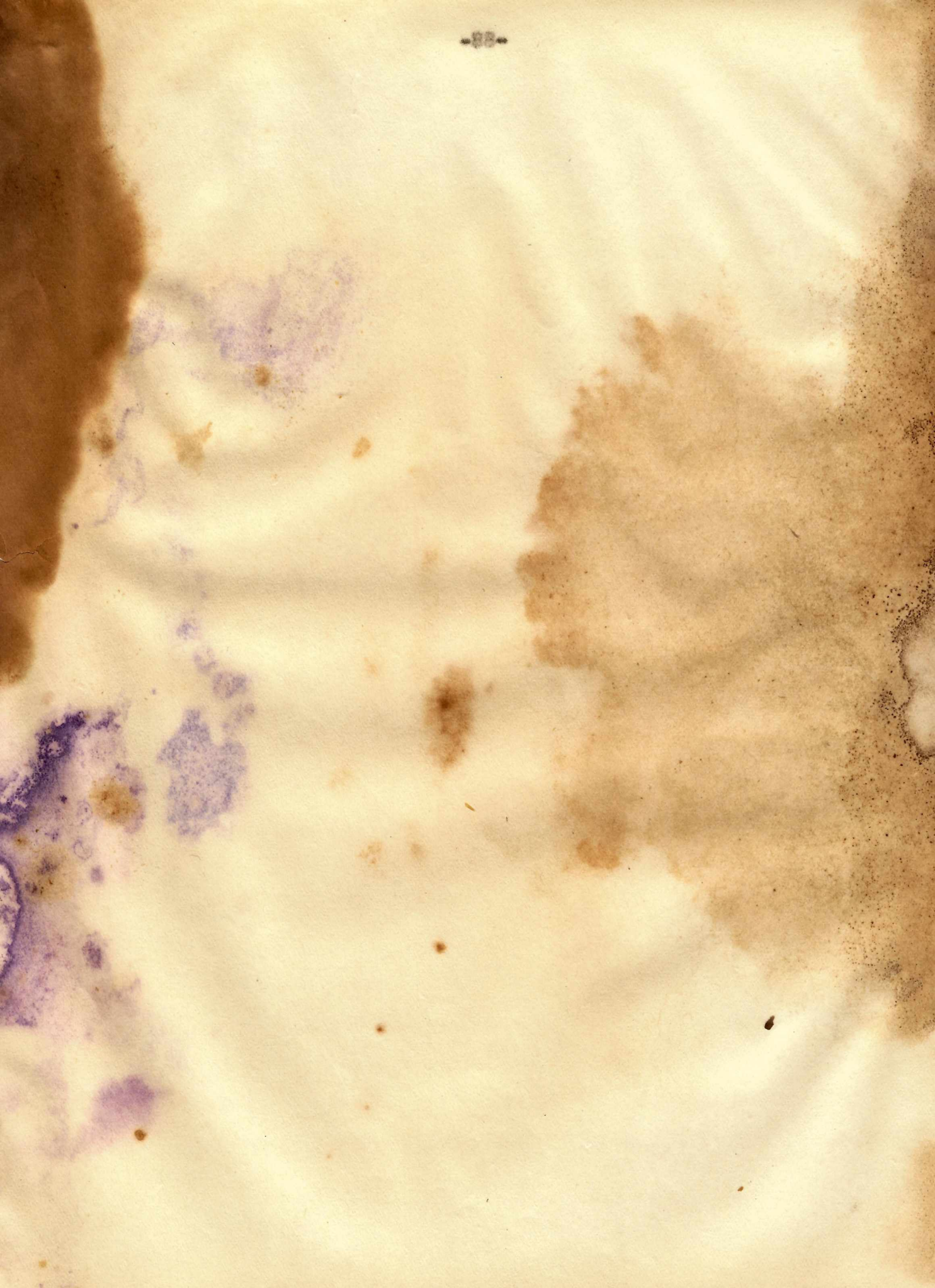
De este modo para los tipos de sales investigadas, la pendiente de la recta teórica  $\sigma - cv^{3/2}$  tiene los valores dados en la siguiente tabla:

sal tipo	$\left( \frac{\sum v_i^2}{2} \right)^{3/2}$	K
1-1	$2^{3/2} = 2,828$	2,5(2,46)
1-2	$3^{3/2}$	4,7
2-2	$4^{3/2}$	7,2
1-3	$4^{3/2}$	7,2

Como también se dijo en el Capítulo I, la imprecisión de  $\frac{\partial \sigma}{\partial p}$  solo permite que los valores de  $K_0$  sean exactos hasta un  $\pm 30\%$ .

Al observar los puntos representados se comprende fácilmente que no se haya podido trazar en ninguna de las gráficas una sola recta como media de los puntos experimentales; solo en pocos casos, como una muy grosera aproximación.- De ello se deduce que la ley de la raíz cuadrada para la condensación específica describe solo con alguna aproximación el resultado de las medidas.- Además, podemos adelantar, de acuerdo con nuestras medidas y otras que hemos recopilado el valor de la pendiente difiere del valor  $K_0$ , que debe ser el mismo para electrolitos de igual tipo en igual solvente (agua, por ejemplo), es decir, que los factores  $K_0$  son diferentes lo que está en contra-







dicción con la teoría.-

Hechos trazado, en cambio, por los puntos de medida un par de rectas con distinta pendiente por encima y debajo de  $cv \approx 0,01 n$ . en la representación de  $\sigma$  contra  $cv^2$ , lo que da -- de ese modo arbitrario- buena concordancia con el sentido de -- la fórmula de la raíz cuadrada modificada por Sauter, de acuerdo con lo dicho al comienzo de este apartado.- La constante  $K_0$  del término lineal de dicha fórmula puede, por lo visto, ser -- confirmada -- en el mejor de los casos -- en uno solo de los rangos de medición.- De acuerdo con esto las dos rectas que --siguiendo a Prang y Escher- hemos trazado entre los puntos medidos son -- otro ensayo de interpretar libremente los resultados respecto -- de un comportamiento lineal para la dependencia entre  $\sigma$  y  $cv^2$ .

Es evidente, pues, que hay desviaciones sistemáticas respecto del comportamiento lineal.- Los electrolitos por nosotros observados cumplen la fórmula como si ella fuera una primera aproximación a la descripción de su comportamiento. De 0,01n aproximadamente hacia abajo las desviaciones de  $\sigma$  son fuertes; por eso hemos elegido ese punto como referencia para trazar las dos rectas con diferente inclinación, logrando así desviaciones individuales más pequeñas.-

### B.- Consideración de los resultados de las medidas

a) Electrolitos alcalinos: Las medidas con  $CaK$  y  $CaNH_4$  -- han sido repetición de las de Prang y Escher y una confirmación de sus resultados.- Por esa razón sus conclusiones son válidas para nosotros y las reproducimos. Las desviaciones sistemáticas



de la función  $\sigma$  ( $cv^2$ ) respecto de una recta no son importantes, especialmente en GIK. La unión de los puntos por encima y debajo de 0,01 n. nada aporta.-

La pendiente obtenida empíricamente coincide bien con la calculada con la fórmula de Sauter. Entre aproximadamente 0,002 y 0,008 n. se cumple pues la previsión teórica dentro de los límites de error.- Ver figuras 12 y 13, que solo dan gráficos  $\sigma$ - $cv$  al efecto de comparar con valores de otros autores, y tablas 3 y 4

b) Bromuro de sodio: El BrNa tiene un comportamiento muy semejante al de los cloruros alcalinos. La relación lineal entre  $\sigma$  y  $cv^2$  es casi perfecta, sobre todo en las mayores diluciones investigadas. La pendiente de la recta trazada a través de los puntos obtenidos con los flotadores chicos es menor que la técnica (1,75) y aquella trazada en la región de máxima dilución es mayor (3,1). Un promedio de ambos valores coincide muy bien con el valor técnico.- Los valores de las pendientes experimentales han sido calculados en forma empírica.- Los resultados están en figura 14 y tabla 5.-

c) Nitrito de sodio: Este electrólito cumple con una gran aproximación la ley de la raíz cuadrada. Extremamente las divergencias respecto del comportamiento lineal son poco apreciables en la zona de mayor concentración, es decir que en este caso se cumplirían de esa manera arbitraria, las previsiones de la teoría deducidas en cambio para grandes diluciones.- Las pendientes difieren poco en ambos rangos de dilución y hasta uno de los puntos obtenidos con los flotadores pequeños coincide con otro obtenido con los mayores, según se observa en la figura 15.-







El valor de la pendiente a extrema dilución es 3,46 y en las concentraciones mayores es 2,82.- Los valores de medición están consignados en la tabla 6.-

d) Cloruro de cobre: En la figura 16 se observa que los apartamientos de los puntos obtenidos con los flotadores chicos y grandes respecto de las dos rectas trazadas no son grandes. Pero se observa que todos los puntos podrían unirse con una curva en forma de S acostada, lo que es un indicio de que la dependencia entre  $\sigma$  y  $c\sqrt{v}$  podría ser una función de mayor orden que lineal. De todos modos las dos rectas son en primera aproximación una buena descripción de los hechos experimentales.-

La pendiente en la región de pequeñas concentraciones es 4 y en la zona de las mayores es 3,46. El valor medio es 4,24, que se acerca bastante al teórico de 4,7, por otra parte parecido al que se obtiene de las medidas con flotadores grandes.- Los valores van en tabla n° 7.-

e) Nitrito de sodio: Su comportamiento es semejante al del cloruro de cobre lo que, en principio, no debiera sorprender por tratarse de electrolitos del mismo tipo.-

Aquí con la pendiente obtenida en las mayores diluciones representadas, se tiene una gran aproximación al valor teórico; en cambio en la zona de mayor concentración el valor 2,95 de ella es mucho menor. De modo que el valor medio no es el coincidente, o diferencia del  $\text{Cl}_2\text{O}_2$ , pero también entre una curva tipo S.- Ver figura 18 y tabla 9.-







f) Cloruro de sodio: En esta solución las discrepancias serían aún mayores si se trazara una sola recta por los puntos de medición. Las dos que hemos dibujado difieren muy poco entre sí, ya que la pendiente en la región más concentrada es 8,1 y en la región diluida 9,4, esto se observa en la fig. 17. En la primera zona se podría considerar un acercamiento al valor teórico pero no se puede pensar que los restantes puntos -más numerosos- tengan menos valor.- Los resultados están en - tabla 8.-

g) Sulfato de sodio: En todos los rangos de medición el valor de la pendiente experimental supera en mucho el valor teórico de 7,2. De las dos rectas trazadas con pendiente 8,1 y 11,54 solo es la media de los puntos la primera, obtenida en las concentraciones mayores. En el otro dominio hay apartamientos mayores y no posibles de ser pronosticados.-

Se confirma aquí el gran aumento de la pendiente con la dilución en los sulfatos, observado en otros trabajos anteriores ya citados.-

#### Conclusiones

1) Se ha reproducido el método de empuje diferencial para medición de densidades, usado por Prang y Escher en Kneigh Berg, mejorando algo el control de temperatura y alcanzando, en general, la misma precisión. Con dicho método se ha medido la condensación específica de volumen en soluciones acuosas de -- ocho electrolitos, en el dominio de concentración desde 0,18 - hasta 0,001 normal aproximadamente. En las mediciones prelimi-







... se ha logrado virtual coincidencia de valores con otros  
... -

2) La representación gráfica de los resultados mues-  
tra que ninguno de los electrolitos estudiados cumple en todas  
las concentraciones la relación lineal entre  $\sigma$  y  $cv^2$  que esta-  
blece la teoría. Solamente se observa esta en algún rango de  
medida que resulta ser a veces el de mayor concentración. Es  
decir, como se vió en el apartado G, que las rectas pasadas por  
los puntos representativos de la función  $\sigma-cv^2$  tienen a veces  
la pendiente que exige la teoría pero únicamente si se conside-  
ra solo un tramo de dicha representación, que suele ser el de  
menor dilución.-

Todo esto significa que la validez de la ley de la ra-  
íz cuadrada -expresada como ley límite- resulta no ser acor-  
da en las condiciones para las que fué deducida.-

3) Con estos valores solo en pocos casos se puede  
arriesgar, entonces, la comprobación experimental de la fórmu-  
la corregida por Debye, que parte de la teoría de la electró-  
litos de la condensación específica. Parecería, en definitiva,  
que la relación entre  $\sigma$  y  $cv^2$  no solo no fuera de primer or-  
den como se postula, sino que podrían existir más términos en  
 $cv$ . Y para ello sería necesario ampliar las hipótesis, ya que  
la de la atmósfera iónica no explica las variaciones de la con-  
tracción de volumen obtenidas por mediciones de densidad.-



BIBLIOGRAFIA

Capítulos IV y V.

(1)-W. Frang-op. cit.

(2)-G. Mosherop.cit.

(3)-F. Sauter-Ztschr. phys. Chem.(A) 188 (1941) pág. 229



